П. П. КОБЕКО

АМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СЕРИЯ „ИТОГИ И ПРОБЛЕМЫ СОВРЕМЕННОЙ НАУКИ"

П. П. КОБЕКО

АМОРФНЫЕ ВЕЩЕСТВА

ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АМОРФНЫХ ТЕЛ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА 1952 ЛЕНИНГРАД

Под общей редакцией Комиссии Академии Наук СССР
по изданию научно-популярной литературы
и серии «Итоги и проблемы современной науки»
Председатель Комиссии Академии Наук СССР
академик С. И. ВАВИЛОВ
Зам. председателя член-корреспондент Академии Наук СССР
П. Ф. ЮДИН

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные вещества использовались человечеством с незапамятных времен. Стекла, смолы и высыхающие масла были известны уже в глубокой древности. Но особенно широкое распространение аморфных веществ началось в наше время. Они прочно вошли в обиход и сделались неотъемлемой частью технического производства. Существование современного города нельзя себе представить не только без остекленных окон и окрашенных стен, но и без электрического освещения, автомашин и радио и даже автоматических ручек, причем появление соответствующих производств стало возможным только благодаря использованию специфических свойств аморфных тел. Так, например, развитие автомобильной и авиационной промышленности было бы невозможно без резиновых шин; для электрической изоляции проводов, подземных кабелей, радиоаппаратуры и т. п. служат натуральные и искусственные каучуки, пластмассы и т. д. Трудно перечислить все области промышленности, в которых простые и полимерные аморфные вещества не играли бы существенной роли. Это объясняется их особыми физическими свойствами, позволяющими удовлетворить высоким требованиям, предъявляемым современной техникой (прозрачность, высокая эластичность, прочность и т. п. при большой простоте технологии получения и обработки).

Внедрение в технику этих новых материалов произошло, конечно, не сразу. Оно потребовало большой работы по изучению механизма образования и исследованию их физи-

ческой природы. При этом были достигнуты новые результаты, выдвинуты совершенно новые представления в ряде научных областей, как это всегда бывает при развитии живой науки, тесно связанной с насущными вопросами производства.

Изучение механизма полимеризации показало, что она является особым типом цепной химической реакции, приводящей к получению гигантских макромолекул. Удалось установить законы, управляющие подобными процессами, и сознательно регулировать их течение так, чтобы получить материалы с заранее заданными свойствами, даже превосходящие по своему качеству природные продукты.

Вместе с тем оказалось, что синтезированные высокомолекулярные соединения очень близки по своему строению к основным структурным единицам, из которых построены живые организмы. Это в свою очередь позволило заглянуть вглубь, казалось до того, таинственной кухни производящих сил природы, создавшей органические вещества и жизнь на Земле.

В области химических и физико-химических исследований полимеров огромная заслуга принадлежит трудам русских ученых — Лебедева, Остромысленского, Медведева, Каргина, Коршака, Бреслера, Догадкина и др.

Изучение физических свойств полимеров показало, что замечательная эластичность резин и каучуков проявляется в определенной температурной области у всех высокомолекулярных соединений и обусловлена свертыванием полимерных цепей в силу дезориентирующего действия теплового движения.

Вместе с тем дальнейшее изучение свойств простых и высокомолекулярных аморфных веществ установило, что они имеют общие закономерности. Подобные исследования перебросили мост между жидким и твердым состояниями и раскрыли новый тип релаксационного механизма реакции веществ этого класса на внешние воздействия. В зависимости от скорости приложения внешнего напряжения

одно и то же вещество проявляет себя или как твердое, или как жидкое тело. Это позволило ввести новые представления в учение об агрегатных состояниях.

Вплоть до настоящего времени широко распространено положение о том, что твердыми телами могут считаться только кристаллы, так как лишь они находятся в термодинамически устойчивом состоянии. Стекла же следует причислять к переохлажденным жидкостям, к тому же не обладающим якобы пределом упругости. Не говоря даже о том, что простой эксперимент может каждому доказать ошибочность подобного утверждения, термодинамическое равновесие никак не определяет ни принадлежности к тому или иному агрегатному состоянию, ни устойчивости данной системы. Так, вряд ли кому придет в голову усомниться в том, что обычное олово является твердым телом при нуле градусов, хотя при этой температуре термодинамически равновесна другая, серая модификация олова.

Переохлаждение ниже температуры плавления T_s далеко не всегда приводит к кристаллизации. Жидкость часто проходит эту температуру, совершенно „не замечая" ее. Более того, значительное количество веществ не поддается кристаллизации ни при каких условиях и может считаться полностью стабильным. В качестве примера можно указать на ископаемые смолы, сохранившие аморфное строение со времен эоцена, т. е. в течение десятков миллионов лет (янтарь).

Переход из одного равновесного состояния в другое всегда ограничивается потенциальным барьером, препятствующим подобному превращению.

Когда говорят о термодинамических переходах, то совершенно упускают из виду, что мы всегда имеем дело только с состояниями, далекими от полного равновесия. Так, например, насыщение двойной связи органического соединения переводит систему на более низкий энергетический уровень. Однако этим не заканчиваются возможные реакции. Кислород воздуха может окислить водород и углерод до H_2O и CO_2. Неорганические радикалы могут прореагировать с об-

разованием солей и т. п. Продолжая аналогию, мы пришли бы к полному нивелированию органической природы. Только наличие потенциальных барьеров допускает стационарное существование различных форм окружающего нас мира.

Если барьер достаточно высок, то система может быть очень устойчивой и вероятность перехода становится значительно меньше вероятности разрушения вследствие совершенно посторонних и случайных причин. Примером могут служить любое стеклянное изделие, уже упоминавшаяся ископаемая смола (янтарь) и вообще все применяемые в технике аморфные вещества.

В развитии этих идей и установлении основных закономерностей большое значение имели работы советских физиков, особенно исследования, проведенные в Физико-техническом институте АН СССР, в Физико-химическом институте имени Карпова и в лабораториях академиков И. В. Гребенщикова и А. А. Лебедева.

Как следует из всего сказанного, наука об аморфных веществах охватывает ряд областей молекулярной физики и органической и физической химии. Поэтому исследования по данному вопросу разбросаны по различным журналам разного направления, что сильно затрудняет возможность представить полностью картину явлений. Однако это необходимо для ясного понимания предмета ввиду особенностей строения и поведения данного класса веществ. Подобное положение ярко чувствуется при изложении курсов, связанных с вопросами твердого тела, молекулярной физики, физики и химии диэлектриков и т. п. Это заставило меня попытаться в одной работе рассмотреть химические процессы образования и дать описание физических свойств простых и полимерных аморфных веществ и управляющих ими закономерностей. Вместе с тем мной проводится сравнение физических свойств одних и тех же соединений в их кристаллической и аморфной модификациях.

При изложении материала большое внимание уделено релаксационному характеру реакции вещества на внешние

воздействия — основному свойству всех простых и полимерных аморфных тел. В связи с этим главным методом исследования физических свойств и наблюдаемых закономерностей служит изучение влияния на них температуры и частоты или скорости внешнего воздействия.

Для того чтобы не загромождать текста подробностями и вместе с тем облегчить понимание смежных областей, мне пришлось выделить ряд вопросов в виде приложений в конец книги. Это оказалось тем более необходимым, что монография в значительной степени рассчитана на инженеров и студентов разных специальностей (промышленности пластмасс, резины, изоляционных материалов), равно как и на физиков и физико-химиков.

Я старался несколько подробнее изложить вопросы, которые мало освещены в других работах.

В заключение выражаю сердечную благодарность С. Е. Бреслеру, С. Н. Журкову и Е. В. Кувшинскому, которые помогли мне советами и указаниями при составлении этой книги, а также моему верному другу и помощнику — жене моей С. В. Кобеко.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ОБЩИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ТЕЛ

Аморфными телами называются вещества, не имеющие кристаллического строения. Они разделяются на две основных группы: простые аморфные вещества, состоящие из обычных по величине молекул, и полимеры — аморфные соединения, представляющие собой огромные образования химически связанных друг с другом простых молекул. Молекулярные веса подобных соединений могут достигать значений порядка 10 000—1 000 000.

При некоторых температурах T аморфные вещества являются твердыми телами. При других, более высоких T у них проявляются закономерности жидкого состояния. Эти две температурные области взаимно перекрываются. Поэтому для описания основных свойств аморфных тел необходимо уметь отличать закономерности твердого и жидкого состояний.

Жидкость занимает промежуточное положение между газом и твердым телом. Так, при больших вязкостях в области застеклования она имеет много общего с твердыми телами, близ критической температуры в ней проявляются характеристики газа. Однако по своей природе и наблюдающимся в ней закономерностям жидкость сильно отличается как от газообразного, так и от твердого состояния. В газах силами молекулярного взаимодействия можно пренебречь. Расстояния между молекулами значительно больше их размеров, в связи

с чем при конденсации пара плотность изменяется приблизительно в тысячу раз. В жидкости же силы молекулярного взаимодействия велики. Это приводит примерно к такой же компактной упаковке частиц, как и у твердых тел. Действительно при кристаллизации плотность меняется всего на несколько процентов. Наличие плотной упаковки молекул является по сути дела решающим условием, благодаря которому жидкость приближается по своим свойствам к твердому телу и резко отлична от газа.

Понятие о силах взаимодействия неотделимо от величины межмолекулярных расстояний (r_0). Чем больше энергия связи атомов и молекул, тем меньше равновесное значение r_0.

Например, в случае химической связи между двумя углеродами $C-C$ в алифатических соединениях $r_0 = 1.56\,\text{Å}$ и прочность связи $\sigma_T \simeq 6.10^{-4}$ дин/связь. Для ионной решетки $r_0 \simeq 2\,\text{Å}$ и $\sigma_T \simeq 6.10^{-5}$ дин/связь, а при дисперсионных силах $\sigma_T \simeq 10^{-5}$ дин/связь ($r_0 \simeq 3-6\,\text{Å}$). Подробно это положение рассмотрено в разделе „Механическая прочность твердых тел“ и в „Дополнении“ 3.

Атомы одноатомного газа обладают только кинетической энергией, поэтому его теплоемкость c_v при постоянном объеме равна 3 кал. Атомная же теплоемкость твердого тела равна 6 кал., из которых добавочные 3 кал. приходятся на потенциальную энергию. Для c_v одноатомных жидкостей получаются величины, близкие к теплоемкости твердых тел. Так, например, для жидкой ртути $c_v = 5.9$, для жидкого аргона $c_v = 5.5$.

Механизм рассеяния света газом и жидкостью тоже различен, причем и в этом случае жидкость ведет себя подобно твердым телам.

Монохроматический пучок света после рассеяния в газе должен был бы обладать определенным распределением интенсивности, по разным направлениям. Однако, согласно принципу Допплера, рассеяние от движущихся атомов вызывает еще изменение длины волны. В результате получается

распределение интенсивностей, отображающее собой распределение скоростей атомов. Ширина спектральных линий обусловливается отношением скоростей молекул к скорости света.

Таким образом для одноатомного газа характерно расширение первоначальной линии. Расщепления ее на компоненты не происходит. Наоборот, в жидкостях, так же как и в твердых телах, согласно опытам Гросса[44], происходит расщепление первоначальной спектральной линии, как это теоретически предсказал Л. И. Мандельштам. В этом случае рассеяние можно рассматривать как отражение от тепловых волн.

Тепловые волны избранного направления и длины, вызывающие рассеяние света, распространяются в двух взаимно-противоположных направлениях со скоростью звука. В свою очередь явление Допплера вызывает изменение частоты света ν, т. е. вместо первоначальной ν_0 в рассеянном свете содержатся две частоты, вычисляемые по формуле

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu} = \pm 2n \frac{q}{c} \sin \frac{\theta}{2},$$

где n — показатель преломления;
c — скорость света;
q — скорость звука;
θ — угол между двумя направлениями наблюдения.

Рентгенографические исследования дали возможность определить строение ряда жидкостей. Оно оказалось подобным строению твердых тел.

Наряду с этим жидкость, особенно в состоянии малой вязкости, сильно отличается от твердого тела своей текучестью, или большой подвижностью молекул относительно друг друга. В этом отношении жидкость внешне похожа на газ. В твердом теле молекулы колеблются около неподвижных центров равновесия, и лишь очень незначительная доля их меняется местами. Этим обусловливается сопротивление твердого тела изменению формы, его твердость. В подвижной жидкости молекулы легко перемещаются, так что

центры равновесия, отвечающие взаимодействию соседних молекул, непрерывно меняют свое положение. В связи с этим жидкость легко изменяет свою форму, течет под влиянием даже небольших напряжений.

Силы взаимодействия в жидкости достаточно велики, чтобы удерживать частицы друг около друга. Они действуют примерно на тех же расстояниях, что и в твердом теле. Однако соотношение между энергией взаимодействия молекул и энергией теплового движения таково, что тепловое движение непрерывно перестраивает взаимное расположение основной массы молекул. Охлаждение жидкости уменьшает энергию теплового движения, что увеличивает влияние сил взаимодействия и приводит к меньшей подвижности частиц. В конечном итоге, при определенном соотношении между энергией взаимодействия молекул и энергией теплового движения, жидкость постепенно застывает в виде твердого стекла.

Эта особенность в строении жидкости обусловливает возможность постепенного перехода в твердое состояние. Она же определила основное направление работ, посвященных исследованию аморфных веществ, по пути изучения их физических свойств в температурном интервале затвердевания. Вместе с тем подобные исследования углубили понимание природы жидкого и твердого состояний.

При кристаллизации переход легко подвижной жидкости в твердый кристалл происходит внезапно в одной температурной точке. При переохлаждении же процесс затвердевания развертывается в широком температурном интервале. Это позволяет наблюдать постепенное „вырождение" свойств жидкости с одновременным проявлением свойств твердого тела, постепенную смену закономерностей жидкого состояния закономерностями твердых тел.

На основании приведенных соображений изложение материала в данной книге дается с точки зрения изменения различных физических свойств простых и полимерных аморфных тел в интервале размягчения и сравнения их в обоих состояниях.

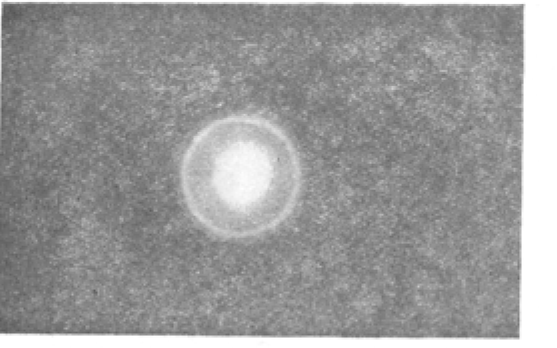
Результаты рентгенографического исследования

В изучении строения аморфных тел и жидкостей, так же как и при исследовании кристаллов, большие услуги оказал рентгеновский анализ.

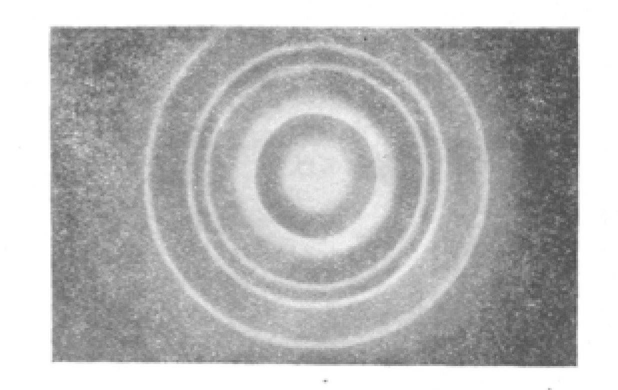
Расшифровка рентгенограмм, полученных от аморфных веществ, представляет значительные трудности в связи с размытостью интерференционных колец (рис. 1, *a*). Однако при тщательно проведенных опытах с монохроматическим светом фотометрирование полученных дебаеграмм дает кривую распределения интенсивностей с явно выраженным максимумом (рис. 2). Вначале эти максимумы толковались как признак наличия дальнего порядка в аморфном состоянии.

Так, Рандал[164] предложил гипотезу о мелкокристаллическом строении стекол, а Стюарт[177] предполагал, что в жидкостях существуют значительные объемы правильно расположенных молекул, так называемые циботаксические группы, структура которых непрерывно изменяется. В дальнейшем анализ этого вопроса, произведенный Дебаем и Менке[55], Цернике и Принсом[196], показал, что такое предположение ошибочно. При полностью неупорядоченном расположении молекул плотность их распределения не является равномерной. Если за начало координат принять какой-либо атом или молекулу, то кривая распределения плотности окружающих его соседей имеет максимумы и минимумы на определенных расстояниях. Таким образом атомы расположены не равномерно, но вокруг любого центра можно провести шаровые поверхности, в которых плотность заполнения рассеивающими электронами больше или меньше, чем это отвечает их средней плотности. Данные положения верны для любой неупорядоченной системы (жидкость, порошок и т. п.). Более подробное описание метода расшифровки рентгенограмм дается в „Дополнении 1“.

Результаты фотометрирования подвергаются разложению в ряды Фурье, и путем суммирования определяется плотность распределения атомов вокруг данного атома, принятого за



а



б

Рис. 1.

а — рентгенограмма аморфного вещества (целлулоида); *б* — рентгенограмма кристаллов золота.

начало координат. Для этого по оси ординат откладывается интегральная функция $\int 4\pi r^2 K_m \rho_m dr$, а по оси абсцисс — расстояние от заданного атома в ангстремах; r выражает

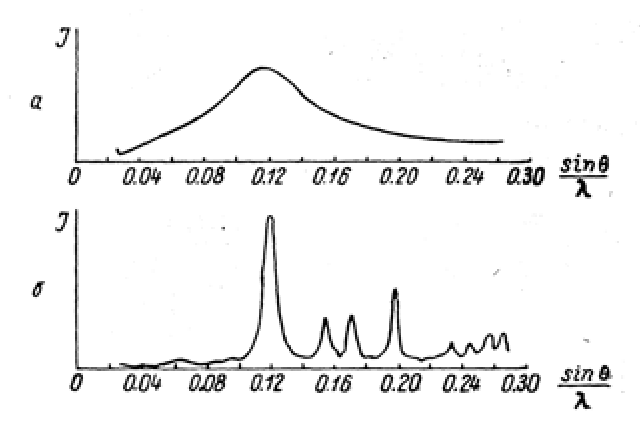


Рис. 2. Кривые интенсивности J почернения фотопленки как функция угла рассеяния θ, полученные путем фотометрирования дебаеграмм.
а — стеклообразный кварц; *б* — кристобалит. λ — длина волны применявшегося монохроматического излучения (Å).

собой расстояние от данного атома, K_m — число рассеивающих электронов в атоме m, ρ_m — плотность атомов типа m. Дифференцирование этой функции дает плотность распределения атомов m в зависимости от r.

Если расположение соседних атомов было бы полностью беспорядочным и не происходило бы периодических сгущений и разрежений, связанных с упорядоченностью в их расположении, то кривая $\int 4\pi r^2 \rho_m K_m dr$ непрерывно возрастала бы. Подъем кривой вызван увеличением числа рассеивающих электронов в направлении r (рис. 3, кривая *1*). Однако на самом деле наблюдается кривая с максимумами и минимумами, отвечающими определенным расстояниям различных атомов (рис. 3, кривая *2*). Площадь, ограниченная максимумами, соответствует числу пар атомов, помноженному на

эффективное число рассеивающих электронов. Так как кривая 2 является интегральной, то при анализе каждого следующего максимума из ограниченной им площади вычитается площадь предыдущего.

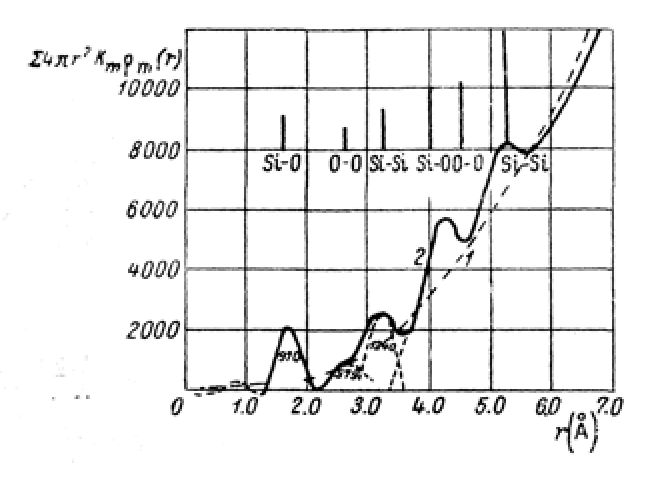


Рис. 3. Плотность радиального распределения атомов в аморфном кварце (кривая 2). (По Крутеру, Морнингстару и Уоррену [115]).

Кривая 1 отвечает равномерной плотности распределения. Вверху отмечены пары атомов, которым отвечает каждый данный максимум. Высота расположенных около них столбиков характеризует интенсивность соответствующих линий (в относительных единицах). Под первыми тремя максимумами проставлена величина охватываемой ими площади в электронных единицах.

Сравнение подобных кривых для стекол и кристаллов позволило сделать следующие заключения.

У кристаллов четко выражается серия максимумов и минимумов.

Это говорит не только о правильном расположении ближайших молекул, но и о существовании дальнего порядка, т. е. в кристалле можно провести координаты, по которым взаимное расположение атомов и молекул одно и то же на расстоянии, во много раз превышающем величину элементарной ячейки.

В стеклах, так же как и в кристаллах, первый максимум полностью разрешен, т. е. первый минимум касается оси абсцисс. Это значит, что на определенном расстоянии плотность рассеивающих электронов практически равна нулю Подобное разрешение максимума может быть только в том случае, если все атомы и молекулы распределены по элементарным ячейкам и притом *того же самого* строения. В противном случае максимумы и минимумы выравниваются благодаря наличию разных расстояний r_0, стремясь в пределе к кривой *1*.

В аморфной модификации соблюдается только ближний порядок, в пределах каждой элементарной ячейки, построенной так же, как и в кристалле. За пределами ячейки порядок нарушается. Это происходит потому, что каждая следующая ячейка несколько повернута относительно предыдущей, причем направление поворотов чисто статистическое. Например, в кристаллическом и стеклообразном кварце элементарные ячейки построены в виде тетраэдров, в центре которых находятся атомы кремния, а по углам—кислорода. Но в кристаллах все тетраэдры расположены не только под одним и тем же пространственным углом, а сохраняют и плоскостную симметрию. Таким образом в кристалле наблюдается правильное чередование атомов Si и O. В аморфном же кварце сохраняются лишь пространственные углы между тетраэдрами, сами же тетраэдры каждой следующей элементарной ячейки хаотически повернуты относительно любой проведенной плоскости (рис. 4).

На необходимость наличия ближнего порядка в аморфных телах было уже давно указано акад. А. А. Лебедевым[127], который назвал упорядоченные области „кристаллитами" в связи с тем, что ближний порядок один и тот же в кристаллической и аморфной модификациях.

Эти представления плодотворно развивались рядом исследователей школы И. В. Гребенщикова и А. А. Лебедева[169]. Опыт показал, что особенности строения каждого окисла многокомпонентных стекол сказываются на построении ближ-

него порядка. Так, в натрийсиликатных стеклах соседние с Na_2O тетраэдры вынуждены располагаться в определенном порядке, приближающемся к структуре натриевого силиката. Согласно развитым в ГОИ представлениям, основная сетка построена из тетраэдров SiO_2, с использованием кислорода окисла. Ионы натрия располагаются в свободных местах. Однако они не полностью теряют свою индивидуальность и соответствующим образом деформируют ближние ячейки

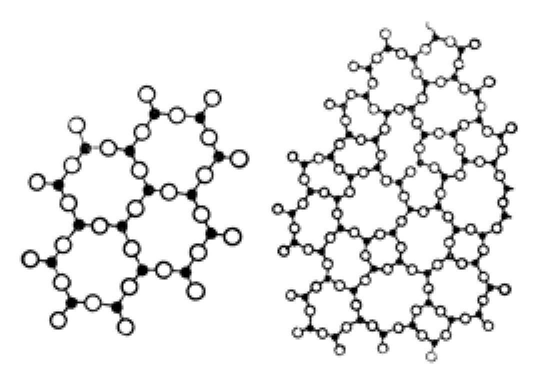


Рис. 4. Схематическое изображение в двух измерениях строения кристаллического (слева) и аморфного (справа) кварца.

силикатной сетки. На это указывают большие количества физико-химических характеристик, согласно работам ряда сотрудников ГОИ, результаты которых изложены в сборнике, посвященном изучению системы $Na_2O — SiO_2 — — PbO$[169].

Валенков и Порай-Кошиц[26] пытались установить размеры областей, в которых еще сохраняется упорядоченное взаимное расположение молекул. Для этого авторы периодически снимали рентгенограммы стекол, длительное время прогревавшихся вблизи интервала размягчения. Некоторые результаты их опытов иллюстрируются кривыми, изображенными на рис. 5. Переход от кривой *1* к кривым *2* и *3* отвечает снимкам, произведенным после последовательного прогревания образца каждый раз в течение нескольких часов. Как

видно из рис. 5, это приводит к появлению новых максимумов на кривых.

Валенков и Порай-Кошиц[26] считают, что происхождение подобных максимумов обязано постепенному упорядочению ячеек стекла с образованием все больших по объему кристаллитных областей. Так, согласно Валенкову и Порай-Кошицу, кривая *1* отвечает рассеянию от кристаллитов размером 7.5 Å, кривая *2* — 10 Å и кривая *3* — 12 Å (рис. 5).

Из формы кривых названные авторы заключают также о том, что в одних стеклах отжиг вызывает проявление кристаллитов метасиликата натрия, в других — кристобалита, и т. д.

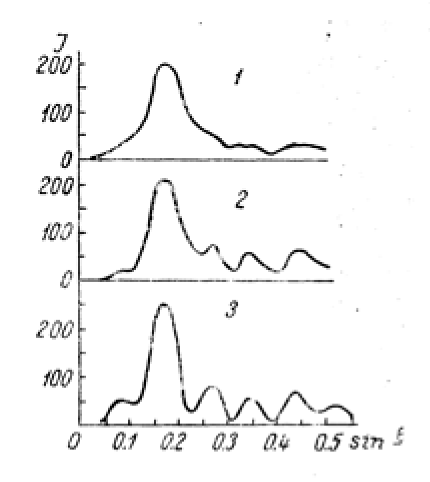


Рис. 5. Кривые интенсивности J рассеяния рентгеновых лучей по углам в результате последовательного отжига стекла. (По Валенкову и Порай-Кошицу [26]).

Длительность отжига увеличивается от *1* к *3*.

Здесь надлежит сделать некоторые следующие замечания. При размерах кристаллов, меньших 100 Å, рентгенографический метод не дает возможности разрешить интерференции даже второго порядка, не говоря о порядках высших степеней. В этом случае можно судить о взаимном расположении только ближайших молекул. Для заключения о том, является ли данное вещество аморфным или кристаллическим, приходится прибегать к помощи более коротких длин волн, а именно к электронографии. В противном случае можно легко впасть в ошибку. Однако даже электронографическое исследование не дает возможности провести границу между кристаллами величиной 7—10 Å. Более того, кристаллы, ребра которых равны 7—10 Å, не имеют физического смысла. Так, грань первого из них должна была бы содержать около 3 молекул,

грань второго—примерно 4 молекулы. Поверхностная энергия подобных кристаллов того же порядка, что и объемная. Поэтому упорядоченность их мала, что и сказывается на сильной размытости рентгенограмм.

Результаты, полученные Валенковым и Порай-Кошицем, могут быть объяснены также следующим образом. Отжиг стекла вызывает не общее увеличение упорядоченности молекул, а появление небольшого количества истинных центров кристаллизации, как это обычно и наблюдается у всех переохлажденных жидкостей. Проявляясь на общем фоне, обусловленном аморфной частью стекла, подобные кристаллы вызывают появление интерференционной картины, аналогичной представленной на рис. 5.

Об отсутствии кристаллической фазы Валенков и Порай-Кошиц заключили из того, что ими не было обнаружено двойное лучепреломление в поляризованном свете. Однако подобная методика является недостаточно убедительной. Видимый свет с длиной волны порядка 5000—6000 Å не позволяет обнаружить кристаллики размерами 100—500 Å, проявляющиеся, однако, на рентгенограммах. Вполне возможно, что в своих опытах Валенков и Порай-Кошиц имели дело с обычным случаем местной кристаллизации на фоне аморфной структуры остальной массы стекла.

Вблизи застеклования вязкость η очень велика. Вследствие резкой температурной зависимости η дальнейшая перестройка молекул становится невозможной, и в стекле закрепляется или, как говорят, закаляется структура жидкости, приобретенная в состоянии высокой вязкости.

Изучение рентгенограмм кристаллов и стекол показало, что строение элементарных ячеек остается постоянным в большом температурном интервале. Так, согласно исследованию Валенкова и Порай-Кошица[26], строение стекол при комнатной температуре и при 400° одинаково.

Атомы и молекулы кристалла или стекла колеблются около своих центров равновесия с частотой порядка $\nu = 10^{13}$ колебаний в секунду. Благодаря наличию теплового движения

и статистического распределения энергии некоторые атомы обладают энергией, достаточной для того, чтобы порвать связь со своими ближайшими соседями и перескочить в новое положение равновесия. Подобный перескок может произойти, если рядом с энергетически богатым атомом находится искаженное или вакантное место в решетке, что всегда бывает вследствие несовершенного строения реальных кристаллов и стекол. Схематически это показано на рис. 155. На освободившееся место может перескочить другой атом и т. д. Таким образом каждый перескок совершается на межатомное или межмолекулярное расстояние, причем соседи мигрирующего элемента решетки остаются на своих местах.

Эти развитые Френкелем[190] представления можно кратко резюмировать следующим образом: диффузия в твердых телах происходит путем элементарных перескоков отдельных атомов или молекул из пределов одной элементарной ячейки в соседнюю. Основная же масса атомов и молекул остается на своих местах.

Вероятность перескока W_1 определяется как

$$W_1 = \nu_0 e^{-\frac{u}{RT}}, \tag{1}$$

где ν_0 — собственная частота колебаний порядка $\simeq 10^{13}$—10^{14} в секунду;

u — энергетический барьер, который нужно преодолеть для того, чтобы разорвать связь с соседями и перескочить в новое положение равновесия.*

Величина u определяется энергией взаимодействия между молекулами элементарной ячейки.

Можно считать, что энергии, отвечающие состояниям равновесия, практически не отличаются друг от друга. Вероятность же диффузионных процессов или число диффундирующих частиц определяется разницей свободных энергий

* Более подробно этот вопрос рассматривается в главе „Ионная электропроводность твердых тел".

промежуточного и нормального состояний. Поэтому в числитель показателя степени уравнения (1) следует подставить разницу в свободных энергиях в обоих состояниях, связанную с изменением энтропии или

$$u = \Delta F = \Delta u_0 - T \Delta S. \tag{2}$$

Изучение температурного хода коэффициента диффузии D и электропроводности твердых тел γ (кристаллов и стекол) показало, что $\lg D = f_1\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg \gamma = f_2\left(\frac{1}{T}\right)$ выражаются линейной зависимостью. Этому отвечает либо постоянство энергии активации, либо линейное изменение ее с температурой.

Как указано выше, ближний порядок, или взаимное расположение молекул твердого тела, не меняется с температурой. Таким образом поле окружающих молекул, действующее на каждый элемент ячейки, не зависит от T. В связи с этим можно считать, что потенциальная энергия u_0, равно как и приращение энтропии S и объема v, при переходе через барьер остается постоянной. Поэтому величина потенциального барьера u линейно изменяется с температурой за счет члена $T \Delta S$.

Для сравнения твердых тел с жидкостями нужно сопоставить функции распределения плотности атомов в обоих состояниях. На рис. 6 изображено $G_r = \int 4\pi r^2 \rho_m K_m \, dr = f(r)$ воды при разных температурах. Из хода кривых видно, что, в отличие от кристаллов и стекол, первые максимумы не разрешаются, т. е. молекулы жидкости не имеют определенного числа соседей[151]. В данном случае можно говорить только о некоторых средних расстояниях. Более подробный анализ показывает, что основное количество молекул H_2O располагается, в среднем, в виде тетраэдров. Наряду с этим встречается два или три соседа. Таким образом, в противоположность стеклу, в воде не существует одного и того же ближнего порядка. Рентгенограммы других легкоподвижных жидкостей (калия, натрия, ртути и т. п.) тоже дают кривые с неразрешенным первым максимумом (см. Гингрич[39]).

Второй особенностью жидкостей является резкое смещение всех максимумов вправо, а значит, и рост средних расстояний при повышении температуры. При этом увеличение расстояний всегда связано с изменением строения жидкости. Нагревание воды приводит к уменьшению вероятности тетраэдрической упаковки и возрастанию числа двойных и тройных соседей. Таким образом каждой температуре отвечает новое взаимное расположение молекул, новая структура жидкости. Ее большой температурный коэффициент расширения связан с дополнительным изменением расстояний между молекулами, вызванным перестройкой их взаимного расположения. Аналогичным образом и повышенное значение теплоемкости обусловлено тем, что только часть тепла тратится на увеличение энергии колебаний молекул. Значительное же количество теплоты дополнительно расходуется на перестройку их взаимного расположения.

Из рис. 6 также видно, что перестройка структуры жидкости вызывается самым незначительным изменением температуры, т. е. требует очень небольшой затраты тепловой энергии. Поэтому и при постоянной температуре отдельные элементарные ячейки не стабильны. Они непрерывно создаются и распадаются. Структура каждого элементарного объема в каждый данный момент определяется статистической вероятностью.

Неустойчивость в сохранении взаимного расположения соседей вызывает появление в жидкости дополнительного механизма теплового движения молекул. Перемещение каждой молекулы возможно не только путем элементарного перескока, но и совместно со своими соседями в моменты периодического ослабления взаимной связи и распада элементарных ячеек. Диффузия отдельных молекул облегчается тем, что время от времени соседи перед ними расступаются и освобождают дорогу. Повышение температуры увеличивает вероятность группового движения молекул. При определенных соотношениях между энергией взаимодействия молекул и энергией теплового движения подобный

групповой механизм теплового движения полностью превалирует и обусловливает легкую текучесть жидкости.

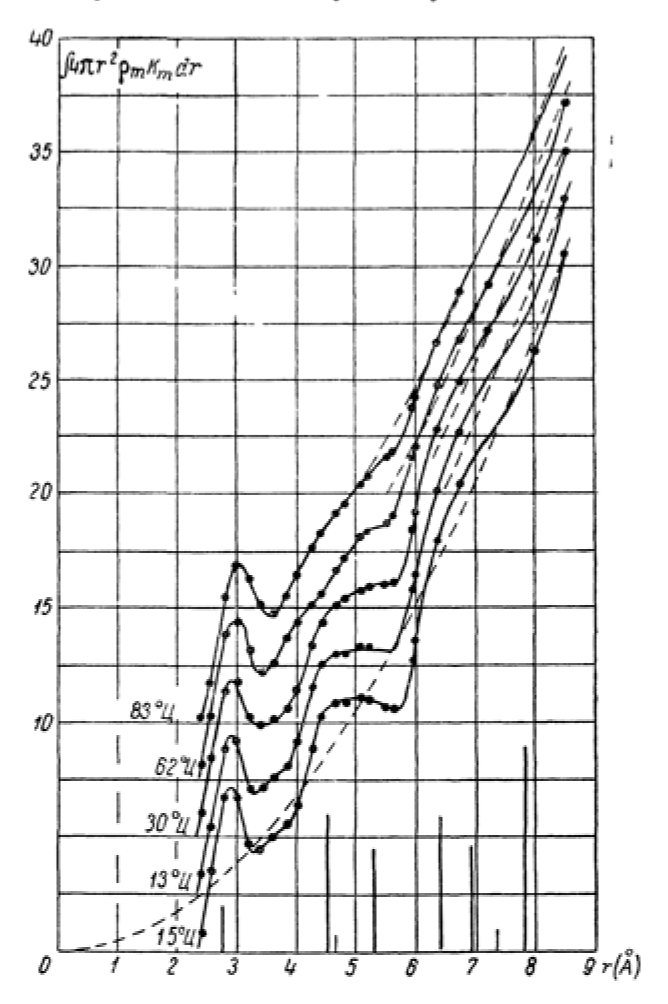


Рис. 6. Кривые плотности радиального распределения атомов воды. (По Моргану и Уоррену[151]).

Наличие в жидкости нового, по сравнению с твердыми телами, механизма теплового движения ясно проявляется в резком увеличении коэффициента диффузии при плавлении. Плотность

вещества при этом практически не изменяется. В некоторых случаях удельный вес даже увеличивается. Коэффициент же диффузии возрастает в сотни тысяч раз благодаря вступлению в действие нового, группового механизма перемещения молекул.

В аморфной модификации подобная резкая, характерная для плавления, скачкообразная смена механизмов диффузии растягивается в широкий интервал размягчения. В твердых стеклах вероятность группового механизма перемещения молекул ничтожно мала и диффузия совершается только путем элементарных перескоков без нарушения расположения соседей. По мере размягчения стекла переупаковка элементарных ячеек становится все более и более частым явлением, а следовательно непрерывно растет вероятность групповых перемещений. Наконец в легкоподвижной жидкости диффузия происходит практически целиком путем перестройки взаимного расположения молекул, т. е. поступательное движение каждой молекулы всегда связано с перегруппировкой ее соседей.

Каким образом осуществляется взаимная перегруппировка ближайших соседей? Путем ли цепи последовательных перескоков отдельных молекул или одновременного перемещения нескольких частиц, в настоящее время сказать нельзя. Для этого не имеется достаточных данных. Можно лишь констатировать следующее: твердое тело характеризуется тем, что за время воздействия на изучаемый объект и время его реакции на это воздействие перемещаются только отдельные частицы. Окружающие их молекулы данной и соседних ячеек остаются закрепленными и по отношению к трансляционным перемещениям могут считаться неподвижными. В жидкости же перемещение одной молекулы непрерывно связано с параллельной или последовательной перегруппировкой ее ближайших соседей, изменением их координационного числа. Экспериментатор отмечает, что скорость перестройки элементарных ячеек сравнима, а для подвижных систем много больше скорости воздействия.

В твердых телах время жизни элементарных ячеек можно считать практически бесконечным. В текучей же жидкости время существования ближнего порядка в каждом элементарном объеме системы мало по сравнению с временем воздействия. Поэтому ее реакция осуществляется в результате переупаковки целого ряда соседних молекул, т. е. она отвечает групповому механизму перемещений, в то время как в твердом теле за это ответственны элементарные перескоки частиц.

Диффузия каждой частицы лимитируется взаимодействием с окружающей средой или соотношением между энергией межмолекулярного взаимодействия и энергией теплового движения. Поэтому для вероятности подобного события тоже может быть написано уравнение типа

$$W_2 = \nu_0 e^{\frac{-u_2}{KT}} = \nu_0 e^{\frac{-(\Delta u_0 - T\Delta S)}{KT}}. \qquad (3)$$

Так как молекулы в жидкости находятся примерно на тех же расстояниях, что и в твердом теле, то собственная частота ν_0 колебаний у них одного и того же порядка ($\nu_0 \simeq 10^{13} - 10^{14}$ кол/сек.). Однако между физической сущностью уравнений (1) и (3) имеется большая разница. В жидкости температура и энергия теплового движения сказываются на изменении не только средних расстояний, но и на взаимном расположении или ближнем порядке молекул. В связи с этим изменяется взаимодействие между молекулами, а следовательно и величина энергии положения u_0, т. е. обе входящие в u величины — u_0 и S. Поэтому $\lg W_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в жидкости выражается не прямой, а криволинейной функцией, как это показывают исследования температурной зависимости вязкости, электропроводности и времени релаксации диполей.

Нужно все же отметить, что в жидкости каждая молекула тоже совершает колебания с окружающими соседями и только время от времени связь между ними ослабляется, и они необратимо перемещаются относительно друг друга.

Время t_1 подобной „оседлости" молекул мало даже для подвижных жидкостей. Согласно электрическим измерениям у них (см. главу „Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери") t_1 порядка $10^{-10}-10^{-11}$ сек., тогда как собственная частота колебаний молекул $\nu_0 \simeq 10^{13}-10^{14}$ в секунду. Таким образом даже в этом случае молекулы совершают 10—1000 колебаний в промежутках между двумя следующими друг за другом перестройками в своем расположении. Их подвижность лимитируется временем закрепления. Поэтому для характеристики состояния жидкости удобно пользоваться величиной τ_1, обратно пропорциональной вероятности W_2 перемещения молекул; в свою очередь τ_1 выражается как

$$\tau_1 = \tau_0 e^{\frac{u_2}{RT}}.$$

При этом $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0} = 10^{-13}$ сек., а u_2 тоже выражается как $u_2 = \Delta u_0 - T\Delta S$. При понижении температуры τ_1 возрастает, диффузия молекул затрудняется, вязкость увеличивается и жидкость постепенно затвердевает в виде стекла.

О величине τ_1 обычно судят следующим образом. Путем внешнего воздействия в теле создают некоторое возмущение, например напряжение или ориентацию, и определяют время τ, необходимое для релаксации этого возмущения до некоторой определенной величины после устранения или снятия внешнего воздействия. В случае экспоненциального закона спадания напряжения τ равно времени уменьшения его до $\frac{1}{e}$ от первоначальной величины.

Значение τ полностью определяется величиной τ_1 и может быть выражено аналогичной зависимостью от температуры

$$\tau = Ae^{\frac{(\Delta u_0 - T\Delta S)}{RT}}. \qquad (4)$$

При этом A является величиной того же порядка, что и τ_0, т. е.

$$A = \tau_0 \simeq 10^{-13} - 10^{-14} \text{ сек.}$$

В дальнейшем изложении мы будем пользоваться τ в качестве характеристики вероятности перемещений молекул жидкости.

На рис. 7 изображена температурная зависимость времени релаксации $\left(\lg\tau = f\frac{1}{T}\right)$ (рис. 7) пропилового спирта. Как видно из графика, τ резко возрастает с охлаждением и тем скорее, чем выше его значение. Опыт показывает, что даль-

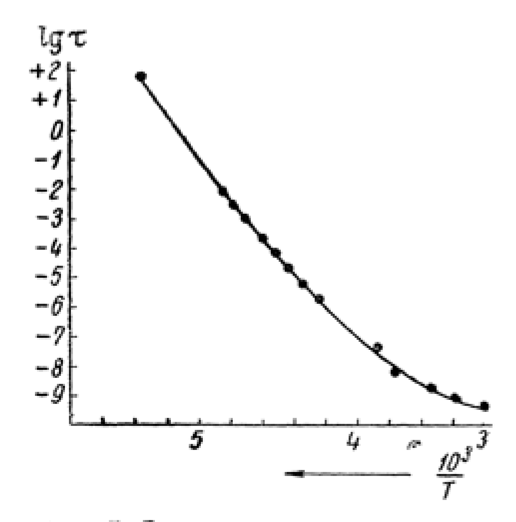


Рис. 7. Зависимость логарифма времени релаксации $\lg\tau$ пропилового спирта от температуры. (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину [96]).

нейшее снижение температуры приводит практически к полной потере текучести. Система приобретает свойства твердого тела.

Температуру, отвечающую вязкости $\eta = 10^{13}$ пуаз ($\tau \simeq$ 30 минут), принято обозначать в виде T_g.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

Условия кристаллизации

В предыдущем разделе мы рассматривали постепенное затвердевание жидкости как непрерывный переход от одной равновесной структуры к другой. В связи с увеличением отношения $\frac{u}{RT}$, τ и вязкость η растут, жидкость постепенно загустевает и, наконец, полностью затвердевает, когда значения τ и η становятся очень большими (практически равными бесконечности).

Однако все изложенное совершенно не затрагивает явления кристаллизации, наличие которой, казалось, противоречит приведенной концепции. Свободная энергия кристалла меньше, чем стекла. Поэтому ниже температуры плавления T_s термодинамически равновесной является только кристаллическая модификация.

Однако следует иметь в виду, что термодинамика оперирует только с разницей в энергетических состояниях и совершенно не касается вопросов кинетики. Устойчивость же часто определяется кинетикой процесса и того или иного состояния. Действительно, переход системы из некоторого состояния 1 в другое, энергетически более бедное состояние 2 всегда ограничивается некоторым потенциальным барьером. Если высота u подобного барьера достаточно велика по сравнению с величиной энергии теплового движения, то вероятность

такого перехода ничтожна. В таком случае состояние 1 является полностью устойчивым.

Опыт показал, что в сухой смеси водород и кислород не реагируют друг с другом даже при нагревании. Достаточно же ничтожных следов воды, чтобы гремучая смесь стала крайне взрывоопасной. Таким образом катализатором этой реакции является H_2O, т. е. сам продукт реакции. Тот факт, что уже следы H_2O катализируют, свидетельствует о полном отсутствии реакции $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ в сухом состоянии (см. Щукарев[203]). Это обусловливается наличием огромного потенциального барьера u, ограничивающего тепловую диссоциацию O_2 на атомы, и приводит к необходимости снижения u при помощи катализаторов и образования с ними промежуточных соединений. Действительно, энергия диссоциации кислорода равна $u = 103.4$ кал.

Таким образом часть молекул O_2, диссоциирующих в 1 секунду, можно положить равной $n \simeq 10^{13} \cdot e^{\frac{-10^5}{RT}}$. При комнатной температуре $n \simeq \frac{10^{13}}{e^{\frac{10^5}{600}}} \simeq \frac{10^{13}}{10^{70}} \simeq 10^{-57}$ или $10^{-57} \cdot 6 \cdot 10^{23} \simeq$ $\simeq 6 \cdot 10^{-34}$ молекул в секунду на граммоль. Это значит, что вероятность тепловой диссоциации O_2 отвечает распаду одной молекулы примерно в 10^{27} лет. Подобный результат имеет лишь математический смысл и теряет всякое физическое значение, поскольку земная атмосфера существует около 3.10^9 лет.

Вся окружающая нас природа тоже находится в неравновесном состоянии, и существование стационарных состояний возможно только благодаря наличию потенциальных барьеров, ограничивающих возможность перехода к равновесию. В противном случае кислород давно окислил бы все живое до CO_2 и H_2O и т. п. и превратил бы всю Землю в бесплодную пустыню.

Аналогичным образом обстоит дело и с устойчивостью аморфной модификации вещества. Для кристаллизации необходимо, чтобы молекулы расположились в определенном

порядке. Необходимая для этого подвижность частиц возможна только при определенных соотношениях между энергией теплового движения и энергией взаимодействия молекул. При охлаждении наступает момент, когда энергия теплового движения становится недостаточной, чтобы обеспечить взаимное перемещение молекул. Когда η возрастает настолько, что вероятность перестройки элементарных ячеек снижается до нуля, кристаллизация полностью прекращается. Переход к подобному состоянию совершается в довольно узком температурном интервале благодаря резкой, показательной зависимости $\eta = f(T)$.

Ничтожная вероятность кристаллизации стекла ниже T_g подтверждается геологическими данными. Так, например, янтарь, копалы, даммар и другие ископаемые смолы образовались примерно десятки миллионов лет назад. Несмотря на это, они не обнаруживают никаких признаков кристаллизации. Янтарь начинает размягчаться при температуре около 150° Ц. У даммаровой смолы $T_g = 30°$ Ц, но она тоже сохранилась в виде аморфного стекла. Опыт показывает, что вероятность кристаллизации ряда жидкостей настолько мала, что их не удается закристаллизовать даже при температурах значительно выше T_g.

Условия, отвечающие устойчивости аморфных веществ, определяются кинетикой процесса кристаллообразования и строением молекул. При изучении кинетики кристаллизации различают две основные характеристики: скорость образования кристаллических центров (СК) и скорость их роста (СР) (см. Альтберг[5] и Тамман[179]).

Измерение СР можно проводить путем непосредственного наблюдения за увеличением линейных размеров растущего кристалла. Часто применяется также следующая методика. Вещество расплавляется в пробирке и охлаждается ниже точки плавления T_s. По достижении температуры опыта касаются поверхности переохлажденной жидкости кристалликом того же состава. Из подобного зародышевого центра начинают прорастать в разные стороны кристаллы. Через некоторое время они

заполняют верхнюю часть пробирки, резко ограничиваясь от остальной, жидкой части вещества. По перемещению границы раздела можно судить о скорости роста кристаллов.

Значение СР различно у разных веществ и сильно меняется с температурой. Оно может измеряться метрами в минуту, миллиметрами в час и, наконец, практически равняться нулю.

На рис. 8 кривая *2* изображает общий характер температурной зависимости СР. В начале переохлаждения СР

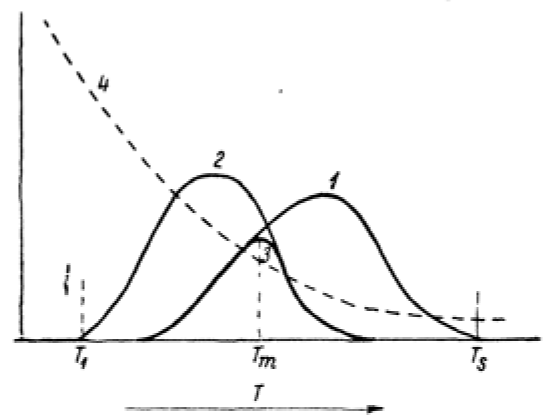


Рис. 8. Температурные кривые скорости образования центров (*1*), скорости роста (*2*), суммарной скорости кристаллизации (*3*) и вязкости (*4*).

T_s — температура плавления; T_1 — температура, ниже которой скорость кристаллизации практически равна нулю; T_m — температура максимальной скорости кристаллизации.

растет в связи с уменьшением энергии теплового движения и увеличением теплоотвода. (У концов прорастающего кристалла непрерывно выделяется скрытая теплота кристаллизации, стремящаяся повысить температуру до точки плавления). При дальнейшем охлаждении достигается максимум, после чего значение СР начинает постепенно убывать и уменьшается до нуля. Это вызывается ростом вязкости, препятствующей необходимой для ориентации перестройке беспорядочно расположенных молекул жидкости. Когда время

релаксации τ становится очень большим, молекулы теряют возможность групповых перемещений, а следовательно и способность кристаллизации.

Значение СК характеризуется числом центров, образующихся в единицу времени. Для его определения жидкость быстро переохлаждают до нужной температуры T, выдерживают при ней некоторое время и затем резко нагревают до температуры, при которой скорость роста имеет максимум. При этом происходит быстрое прорастание — или, как его называют, „проявление“ — ранее образовавшихся при T центров кристаллизации, которые можно подсчитать визуально.

Приведенная методика далеко не совершенна, так как она предполагает, что за время предварительного охлаждения, последующего нагрева и во время „проявления“ никаких зародышей не образуется.

Не имеет преимуществ и способ подсчета числа центров, образующихся при T непосредственно после переохлаждения. Подсчитывать можно только видимые, т. е. уже достаточно проросшие кристаллики. Полученная при этом величина СК зависит от скорости прорастания центров.

Для увеличения быстроты нагревания и охлаждения применяют маленькие капли, и наблюдение ведут под микроскопом.

Температурная зависимость СК имеет максимум, наличие которого также обусловливается действием двух противоположных факторов: уменьшения разбрасывающего действия теплового движения и роста вязкости. Сочетание кривых — СК $= f(T)$ и СР $= f(T)$ — дает суммарную кривую скорости кристаллизации (ССК), которую можно характеризовать как весовое количество кристаллов, образующихся в единицу времени.

Температурная зависимость ССК иллюстрируется кривой *3* на рис. 8. Она является одной из основных характеристик кристаллизационной способности различных веществ. Так, например, видно (рис. 8), что ниже температуры T_1 скорость кристаллизации равна нулю. Таким образом пере-

охлажденная ниже T_1 жидкость теряет способность к кристаллизации и полностью устойчива. Вместе с тем наиболее выгодным условием для кристаллизации является совпадение по температуре максимумов кривых *1* и *2*, так как это обеспечивает наибольшую вероятность прорастания каждого образовавшегося центра. Поэтому чем более размыта кривая *3*, т. е. чем сильнее раздвинуты друг от друга максимумы кривых *1* и *2*, тем труднее кристаллизуется данное вещество.

Оптимальная для кристаллизации область температур расположена около максимума ССК, т. е. значительно ниже температуры плавления T_s. Поэтому кристаллизация обычно начинается не при T_s, а ниже ее, после некоторого переохлаждения. И только благодаря большому количеству выделяющейся теплоты кристаллизации температура поднимается до T_s, с этим связано и постоянство T_s.

В качестве иллюстрации сказанного можно привести старинный способ нагрева (до 0^0) сильно охлажденного помещения при помощи последовательного замораживания больших количеств воды.

Оригинальный и особенно удобный для металлов метод определения температурной зависимости ССК по изменению объема при кристаллизации предложил Воннегут[31]. Свои опыты он проводил следующим образом. Оловянный порошок с диаметром частиц от 1 до 10 μ предварительно окислялся. Пленка окисла препятствовала слипанию частиц и образовавшихся при плавлении капель олова. Окисленный порошок помещался в цилиндрическую пробирку, снабженную горизонтально расположенной отводной капиллярной трубкой (рис. 9). Сосуд с оловянным порошком заполнялся под вакуумом минеральным маслом, в котором и производилось плавление образца. Затем сосуд охлаждался до температуры опыта, причем избыток масла сливался наклонением сосуда в резервуар *1*.

Вследствие уменьшения объема по мере кристаллизации олова мениск в горизонтальной части отводной трубки перемещался, что позволяло следить за изменением объема,

а следовательно и ССК. Так как, благодаря наличию пленки окисла, частицы не слипались и зародыши быстро прорастали, то общее изменение объема и пропорциональная ему скорость кристаллизации определялась вероятностью образования растущих центров в переохлажденных каплях олова. Зная изменение удельного объема при кристаллизации, можно выразить пропорциональное этому изменение числа закристаллизовавшихся капель как функцию времени выдержки при разных температурах.

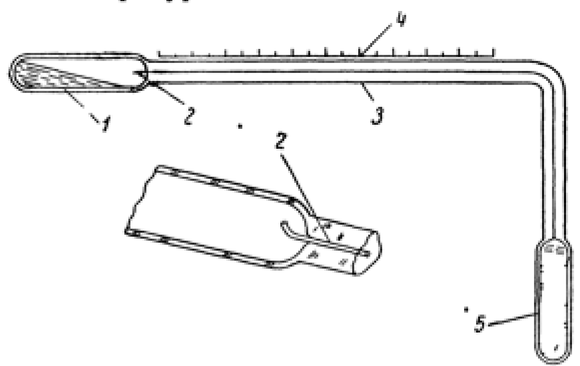


Рис. 9. Сосуд, применявшийся для определения скорости кристаллизаци олова. [31]

1 — сосуд с запасом масла; *2* — загнутый конец капилляра; *3* — капиллярная трубка; *4* — шкала; *5* — сосуд, содержащий оловянный порошок.

Как видно из хода кривых (рис. 10), скорость кристаллизации растет при охлаждении. Спуститься к еще более низким температурам, при которых наступает уменьшение ССК, Воннегуту не удалось из-за слишком большого значения ССК. В противном случае при дальнейшем снижении температуры кривые рис. 10 должны были бы постепенно становиться более пологими.

Подобная картина, как мы увидим далее, наблюдалась при кристаллизации полимеров.

Из полученных им кривых Воннегут определил величину, пропорциональную вероятности образования способного к прорастанию центра. Эту величину он характеризовал

временем t, необходимым для кристаллизации одной трети все капель (n). На рис. 11 изображены полученные им данные в виде логарифма величины $\frac{1000}{t}$ как функции обратной абсолютной температуры.

Наклон этой прямой не следует сопоставлять со своего рода энергией активации кристаллизации. Измерения проведены в слишком небольшом температурном интервале, чтобы можно было ручаться за сохранение прямолинейности в более широком диапазоне температур.

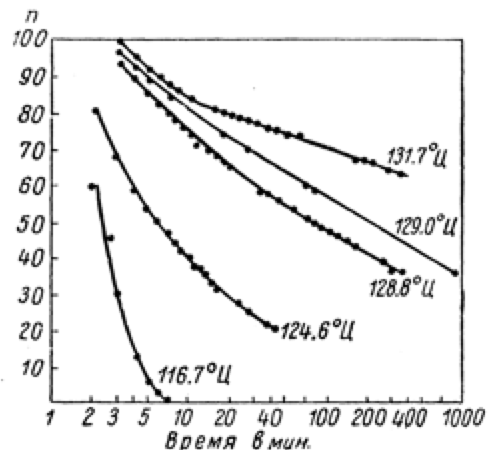


Рис. 10. Число n незакристаллизовавшихся капель олова как функция времени выдержки при разных температурах. (По Воннегуту[31]).

Для определения оптимальной температуры кристаллизации неорганических стекол удобно пользоваться следующей методикой. Стеклянная палочка помещается в медную трубку, изолированную асбестом. Один из концов трубки нагревается, второй остается на воздухе. По длине трубки, а следовательно и палочки, устанавливается линейный градиент температуры. После длительного выдерживания в этих условиях палочку вынимают и определяют положение помутнения, вызванного происшедшей в данном месте кристаллизацией, или, как это обычно называется, расстекловыванием. Зная температуру обоих концов, просто определить и температуру, отвечающую оптимуму кристаллизации.

В последнее время большие споры вызвал вопрос о природе образования зародышевых центров.

Для объяснения этого явления Тамман[179] выдвинул теорию спонтанной кристаллизации, предполагающую предварительное упорядочение молекул перед кристаллизацией. Тамман считает, что ниже температуры плавления среди беспорядочно перестраивающихся молекул могут образовываться и небольшие правильно ориентированные группы. Тамман полагает, что это возможно, благодаря случайным флюктуациям плотности, и называет подобное явление спонтанной способностью кристаллизации.

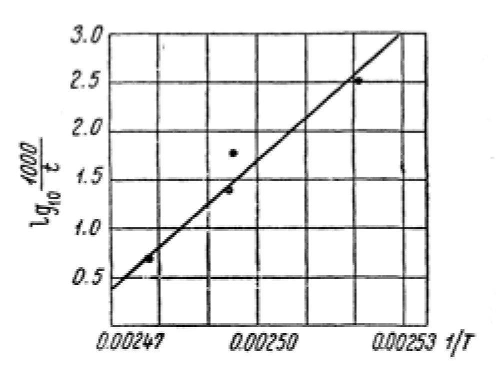


Рис. 11. Зависимость логарифма времени t_1, необходимого для закристаллизования $^1/_3$ капель, как функция обратной абсолютной температуры. (По Воннегуту[31]).

Если работа, требующаяся для разрушения ориентированного участка, или скрытая теплота плавления зародыша больше величины тепловых флюктуаций, то он не разрушается и продолжает расти. Такие правильно ориентированные участки, по Тамману, являются центрами кристаллизации. Выше температуры плавления величина тепловых флюктуаций достаточно велика и не позволяет образоваться подобным центрам. Ниже ее они становятся устойчивыми.

Теория самопроизвольной кристаллизации встречает ряд трудностей. Действительно, самопроизвольное зарождение ничтожных по объему центров кристаллизации так же мало вероятно, как и самопроизвольная конденсация пересыщенного пара. Равновесная упругость пара над мельчайшими капельками очень велика. Благодаря большой кривизне их поверхности они неустойчивы и в случае образования должны немедленно испаряться. Поэтому для объяснения явления конденсации пара пришлось прибегнуть к предположению об инициировании этого процесса посторонними примесями.

На их поверхности адсорбируется пленка жидкости, а на ней может происходить дальнейшая конденсация, когда упругость пара над твердой поверхностью зародыша становится меньше упругости насыщенного пара.

Точно так же неустойчивы мельчайшие кристаллические зародыши со скрытой теплотой плавления, близкой к величине тепловых флюктуаций. Их поверхностная энергия и упругость растворения очень велики. Поэтому и в данном случае необходимо предположить, что начало образования кристаллических зародышей облегчается посторонними центрами кристаллизации. Опыт приводит к тому же заключению.

В хорошо переохлаждающихся жидкостях процесс кристаллообразования приходится инициировать, заражая их кристалликами того же вещества. При этом можно наблюдать, как подобные зародышевые центры начинают прорастать во все стороны, часто образуя сферолиты довольно правильной шарообразной формы, похожие на ощетинившихся ежей (рис. 12). В других условиях из введенных зародышей могут быстро вырастать длинные иглы и т. п. Однако во всех подобных случаях остальная часть жидкости, в которую еще не проникли щупальцы кристаллов, остается неизменной и устойчиво сохраняет аморфное строение (рис. 13 и 14).

Вместе с тем давно было обнаружено, что вещества кристаллизуются тем труднее, чем лучше они очищены от посторонних взвесей, пыли и т. п.[5, 144, 166, 168]. Так, например, салол и бензофенон выкристаллизовываются при сильном охлаждении. Однако, если их подвергнуть многократной кристаллизации, освободить от дисперсных примесей при помощи фильтров с диаметром пор, меньшим микрона, эвакуировать и отпаять под вакуумом, то у них полностью теряется способность кристаллизации. Они допускают длительное выдерживание при разных температурах ниже T_s и при дальнейшем охлаждении затвердевают в виде стекол. Это указывает на то, что центрами кристаллизации могут

служить не только кристаллы того же самого вещества, но и другие твердые тела, находящиеся в соприкосновении с жидкостью. Воздушные пузырьки всегда содержат значительное количество пыли. Поэтому и они вносят в переохлажденную жидкость зародышевые центры.

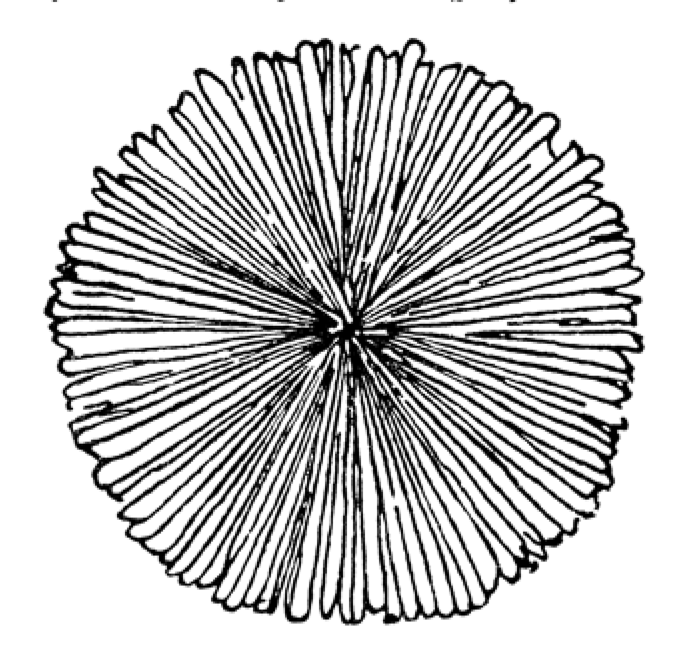


Рис. 12. Зародышевый центр типа сферолита. Видно прорастание кристаллических игл из центра зародыша.

Опыты с введением затравок различных веществ показали, что их инициирующее действие тем сильнее, чем больше развита их поверхность. Поэтому одним из наиболее сильных инициаторов кристаллизации является сажа, обладающая огромной внутренней поверхностью.

В связи с этим можно предположить, что механизм образования зародышевых центров на посторонних твердых примесях заключается в адсорбции на их поверхности молекул жидкости.

Адсорбционные мономолекулярные слои строго ориентированы. Вместе с тем, как показали опыты Лукирского и Ячеистовой,[135] а также Михневича и Бровко[140], они могут оказывать ориентирующее действие на ближайшие один-два слоя молекул жидкости. Подобные образования включают большое число молекул и могут служить начальными центрами кристаллизации.

Следует отметить, что некоторые опыты Таммана[179] противоречат его собственной точке зрения о спонтанной кристаллизации. Так, например, для предотвращения кристаллизации неорганических солей $NaNO_3$, $PbCl_2$, Tl_2SO_4 и т. п. он применял следующую методику. Расплавленная соль распылялась в виде мельчайших капель, оседавших на охлажденную поверхность. При этом капли застывали в виде твердых шариков. Рассматривая эти шарики в поляризованном свете, Тамман[179] обнаружил, что одни из них полностью закристаллизовались, другие застыли в виде стекол и, наконец, третьи закристаллизовались только частично, сохранив в остальной своей части аморфное строение. Подсчет шариков каждого рода показал следующее. Число случаев сохранения полностью аморфной структуры резко растет с уменьшением радиуса капель. Это обусловливается как увеличением скорости охлаждения, так и уменьшением вероятности захвата пылинок маленькой капелькой по сравнению с большой. В частично закристаллизованных шариках можно увидеть, как область кристаллизации распространяется из некоторого центра с ясно выраженной границей. Остальная часть капли сохраняет аморфное строение. Для очень маленьких капель велика вероятность полного отсутствия зародышей. В этом случае они застывают в виде стекол.

Следует также напомнить об известных опытах с переохлажденной серой.

Сера существует в двух основных аллотропических модификациях: ромбической, устойчивой ниже 95.5° Ц, и моноклинической, отвечающей более высоким температурам. Если в серу, переохлажденную ниже 95.5°, бросить кристаллики

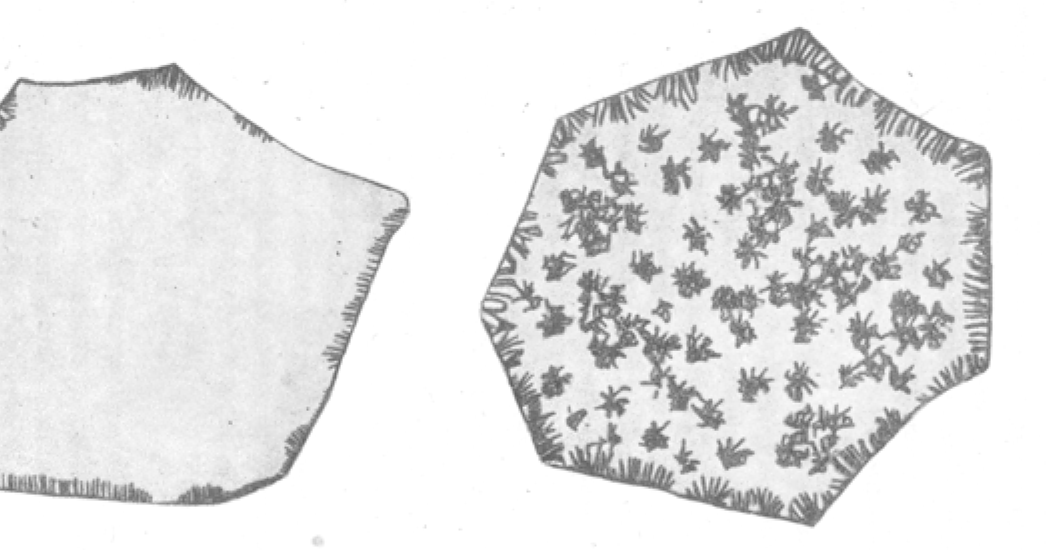


Рис. 13. Начало кристаллизации по краю стекла.

Рис. 14. Проявление зародышей в толще стекла (дальнейшая стадия кристаллизации по отношению к рис. 13).

обеих модификаций, то из каждого зародышевого центра растут кристаллы только данной модификации. Таким образом переохлажденная сера не только не готовится к образованию какого-то определенного дальнего порядка, но, в соответствии со строением зародышего центра, вынуждена строить кристаллы термодинамически неравновесной модификации.

Описанные опыты с несомненностью указывают на доминирующую роль посторонних центров, инициирующих начало нового процесса кристаллообразования, никак не связанного с предыдущей историей жидкости. До появления кристаллизации молекулы жидкости постепенно перестраивают свое взаимное расположение при охлаждении, сохраняя только ближний порядок. Внезапное же образование ориентированных областей является уходом в сторону, новым, чуждым жидкому состоянию, неожиданным лавинным процессом.

Интересным фактом, наблюдающимся при кристаллизации, является так называемая „память" кристаллов. Она заключается в том, что выкристаллизовавшееся вещество перестает переохлаждаться даже после значительного перегрева выше температуры плавления T_s.

Так, например, подвергнутые кристаллизации салол ($T_s = +42^0/_0$) и бензофенон ($T_s = +48°$) теряют способность переохлаждения даже после нагрева до $+100°$. Только подъем температуры выше $+140°$ восстанавливает их первоначальное состояние.

Опыты Данилова и его сотрудников[48—51] показали, что явление „памяти" тесно связано с образованием центров кристаллизации на посторонних примесях. Тщательная очистка жидкости полностью уничтожает наличие „памяти".

Данилов следующим образом объясняет причину этого интересного явления.

При своем образовании на чужой поверхности зародышевые центры вынуждены строить решетку, несколько отличную от термодинамически для них равновесной, подобно тому как сера принуждена кристаллизоваться в моноклиниче-

ской системе ниже 95.5° на соответствующих центрах. Особенно благоприятные условия создаются в мельчайших трещинах, всегда имеющихся на твердых поверхностях. Ширина подобных трещин может быть очень мала и приближаться по своим размерам к нескольким молекулярным расстояниям, благодаря чему ориентационное действие противоположных поверхностей может перекрываться. Если температура плавления таких зародышей с измененной решеткой выше T_s основного кристалла, то кристаллизационные центры не расплавляются при перегреве.

Данилов обратил внимание на то, что хорошая очистка различных веществ одновременно с исчезновением „памяти" сопровождается и повторимостью в определении кинетических констант скорости образования кристаллизационных центров (СК), чего не удается достигнуть при работе с загрязненными образцами.

В подобных условиях некоторые вещества полностью теряют кристаллизационную способность. Другие же все-таки продолжают кристаллизоваться. Данилов считает, что в первом случае наблюдается спонтанное образование зародышевых центров. В подтверждение своей точки зрения он сравнил результаты опыта с теорией, дающей следующую зависимость скорости образования кристаллизационных центров от температуры

$$СК = Ae^{\frac{-u}{RT}} \quad e^{\frac{-B\gamma^3}{T(\beta\Delta T)^2}},$$

где A и B — постоянные;

u — энергия активации при переходе молекулы из жидкой фазы в зародыш;

β — величина, связанная с молярным объемом, а также теплотой и температурой кристаллизации;

γ — поверхностное натяжение;

ΔT — величина интервала переохлаждения в градусах.

Анализ экспериментальных данных показал, что получающаяся при этом кривая имеет тот же вид, что и теоретическая.

Определенное на опыте значение γ для маннита равнялось 20.7 эрг/см². Для энергии активации была получена величина $u = 36\,000$ кал/моль, т. е. того же порядка, что и из опытов по диффузии металлов. Это значение велико и его, вероятно, следовало бы отнести к некоторому рою молекул. Следует вообще отметить, что подобные расчеты являются очень приближенными.

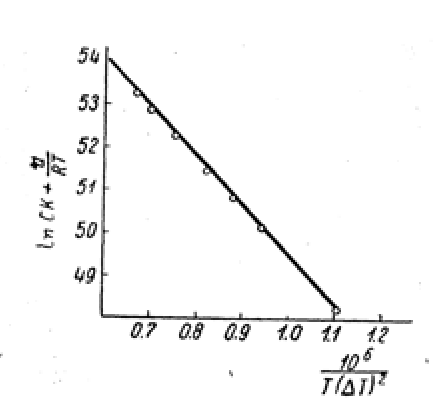


Рис. 15. Зависимость логарифма скорости образования кристаллизационных центров СК от обратной абсолютной температуры для маннита. (По Данилову и Кришталлу [50]).

Рис. 16. Зависимость логарифма скорости образования центров СК кристаллизации ортохлорбензола от обратной абсолютной температуры. (По Данилову и Кришталлу [50]).

На рис. 15 приведена зависимость

$$\ln(\text{СК}) + \frac{u}{RT} = f\left[\frac{1}{T}\cdot(\Delta T)^2\right]$$

$$\ln(\text{СК}) = f\left[\frac{1}{T}\cdot(\Delta T)^2\right]$$

для маннита, а на рис. 16 для ортохлорбензола.

Явления, связанные с кристаллизацией, довольно часто наблюдаются в технике. Так, механические свойства металлов в значительной мере определяются кинетикой кристаллообразования.

Плохая способность воды и солевых растворов к переохлаждению играет видную роль в нашей обыденной жизни. Обмораживание кожи человека и млекопитающих обусловливается кристаллизацией крови. Прорастающие при этом игольчатые кристаллы разрывают ткань и вызывают ее омертвение. Напротив, кровь лягушек, змей и других холоднокровных животных переохлаждается легко. Поэтому на холоду они замерзают, впадая в анабиоз, без всяких признаков обмораживания. Так, например, карася можно заморозить, а затем оттаить без ущерба для его здоровья.

Обледенение самолетов происходит вследствие быстрой кристаллизации переохлажденных, взвешенных в воздухе капель воды при их соприкосновении с холодным самолетом. Сравнительная чистота верхних слоев воздуха, мелкий размер капель и состояние покоя облегчают переохлаждение.

Переохлажденная масса капель с огромной скоростью кристаллизуется на поверхности самолета и быстро покрывает его (особенно лобовые части) прочной ледяной коркой.

В этом отношении показательными являются опыты Лангмюра [125] и Шефера [198] по „кристаллизации" облаков. Шефер распылял с самолета твердую углекислоту на поверхность облаков, находившихся при —20°. Вызванное этим резкое охлаждение капель облака до —70° в местах соприкосновения сухого льда (CO_2) с частичками воды вызывало их кристаллизацию.

Благодаря наличию конвекционных токов воздуха образовавшиеся льдинки встречались с соседними каплями и прорастали дальше. По достижении определенных размеров они начинали распадаться на отдельные снежинки, которые в свою очередь служили центрами дальнейшей кристаллизации, и т. д.

Процесс развивался в виде цепной реакции, быстро приводившей к кристаллообразованию огромных облачных про-

Рис. 17. Снимок облаков при засеве их твердой углекислотой. (По Шеферу[198]).

На снимке проставлены размеры закристаллизовавшихся пространств (темные области), в километрах. В углу справа видно крыло самолета.

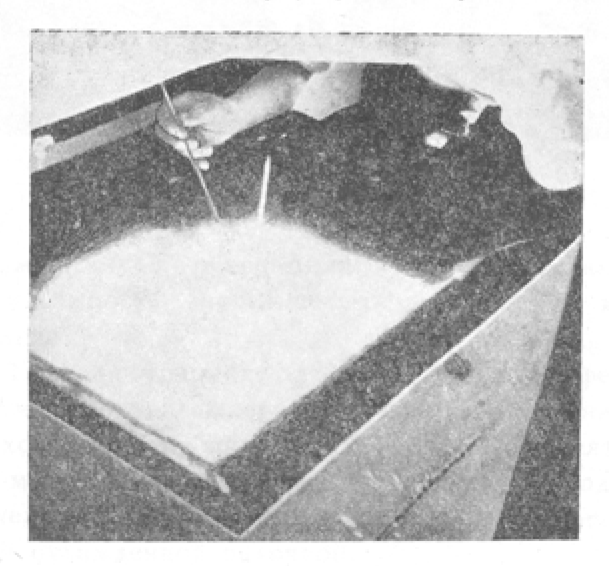


Рис. 18. Вид переохлажденного тумана в момент внесения в него охлажденной стеклянной палочки. (По Лангмюру[125] и Шеферу[198]).

странств порядка сотен квадратных километров при толщине облака около 1—3 км. Аналогичный эффект вызывало распыление кристалликов иодистого серебра, обладающих такой же структурой, как лед, и потому являющихся прекрасными зародышевыми центрами.

Приведенные опыты, поставленные в грандиозных масштабах, с убедительностью показали большую устойчивость

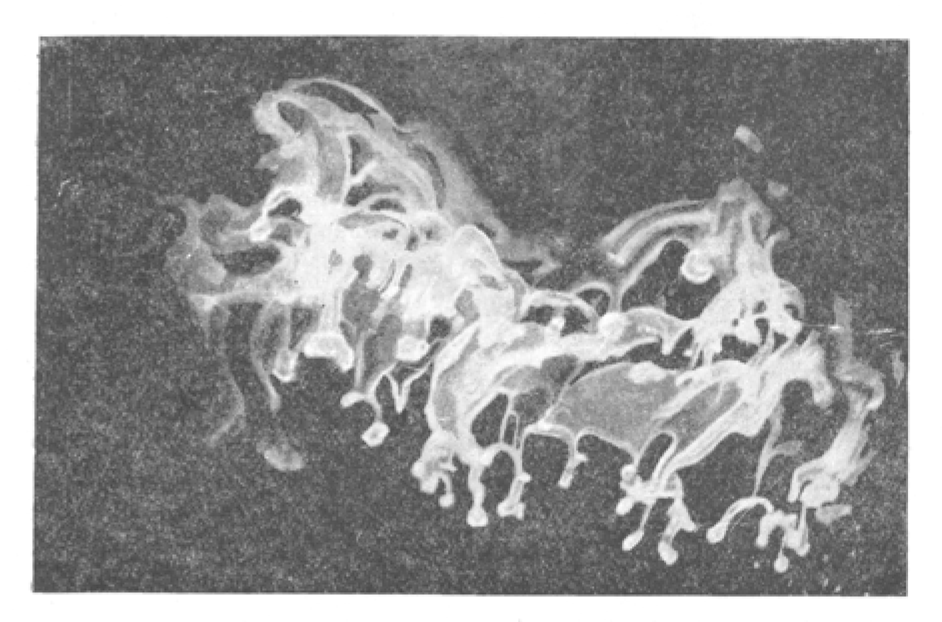


Рис. 19. Выпадение снежных вихрей.

переохлажденных в обеспыленных пространствах водяных капель и важность зародышевых центров при кристаллообразовании.

Рис. 17 иллюстрирует один из опытов Шефера[198]. На рис. 18 снят переохлажденный туман, искусственно созданный в холодильном шкафу. На рис. 19 заснят тот же туман в момент выпадения из него снега благодаря тому, что в нем было произведено несколько зигзагообразных движений охлажденной палочкой.

Переохлаждение и строение аморфных тел

Способность к переохлаждению тесно связана со структурой вещества. В общем виде эту связь можно кратко характеризовать таким образом. Жидкости, состоящие из атомов или простых молекул, переохлаждаются плохо. Всякое усложнение строения затрудняет кристаллизацию.

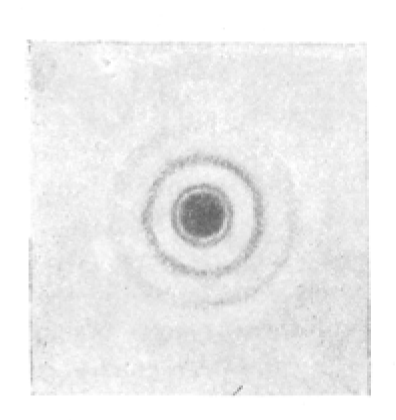
Наиболее трудно переохлаждаются металлы, которые, как известно, в жидком состоянии находятся в виде атомов. Но все они допускают некоторое переохлаждение, иногда довольно значительное, например галлий.

Как показывает электронографический анализ, ряд металлов удалось переохладить до состояния твердого стекла путем осаждения их паров на поверхность, охлажденную жидким воздухом. Подобные металлические стекла вполне устойчивы при низких температурах (рис. 20).

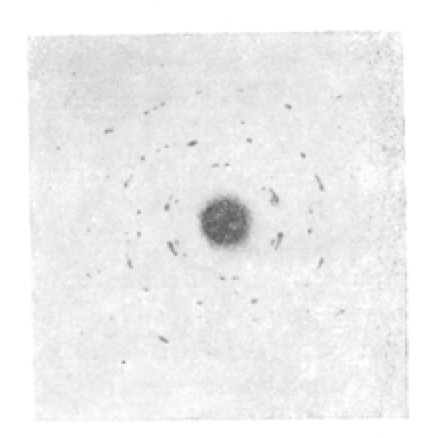
Из металлоидов в стеклообразном виде получены сера и селен — вещества, которые в жидком состоянии ассоциированы.

Разветвление радикалов всегда уменьшает кристаллизационную способность. Так, изосоединения легче переохлаждаются, чем производные нормального ряда. Например, пентан кристаллизуется хорошо. Наоборот, изопентаны устойчивы в переохлажденном состоянии, что обусловливает их применение в пентановых термометрах, работающих при температуре жидкого воздуха, т. е. значительно ниже их температуры плавления.

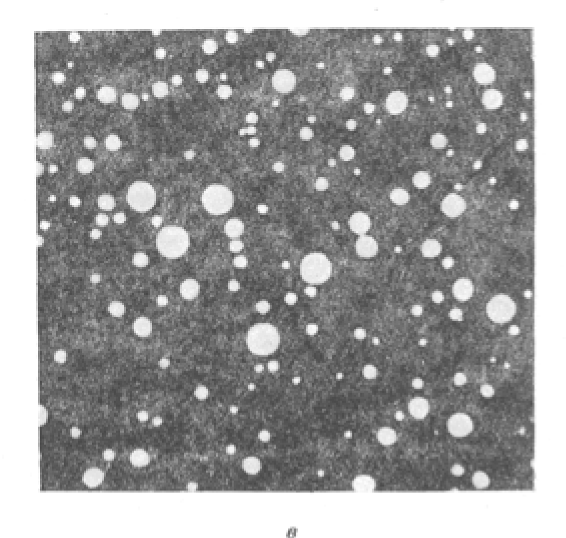
Нормальный гексан и октан легко кристаллизуются. В то же время триметилгексан и его аналоги, обладающие ветвистыми молекулами, переохлаждаются до твердого стеклообразного состояния без применения каких-либо мер предосторожности. Известен ряд соединений или с сильно разветвленными молекулами, или образующих развитую пространственную сетку, которые никак не удается закристаллизовать. Особенно ярко выражено это свойство среди высокомолекулярных соединений, или полимеров. Если подобные вещества



а



б



в

Рис. 20.

а — электронограмма твердой аморфной пленки висмута, полученной путем осаждения паров металла на поверхность, охлажденную жидким воздухом; *б* — электронограмма той же пленки после выкристаллизования ее путем нагревания; *в* — снимок твердых аморфных капель висмута, полученный при помощи электронного микроскопа. (По Гелингу и Рихтеру [38]).

искусственно ориентировать, то они самопроизвольно разупорядочиваются по снятии внешнего воздействия.

Малый выигрыш в энергии или даже отсутствие его при кристаллизации сложных, разветвленных молекул становится понятным при рассмотрении одного из основных условий выбора типа кристаллической решетки, а именно — наибольшей компактности упаковки молекул. Это условие позволяет предсказать координационное число и кристаллографическую решетку, исходя из соотношения радиусов ионов (с учетом их поляризуемости). В случае простых ионных соединений кристаллизация не только выгодна, но среди всех сочетаний можно выбрать наиболее компактное расположение молекул, отвечающее наименьшей свободной энергии.

Уменьшение поверхностной энергии при компактной упаковке молекул обусловливает наличие большого координационного числа простых веществ. Так, например, у расплавленных металлов, представляющих собой одноатомные жидкости, координационное число или число ближайших соседей достигает 8—12. С усложнением строения молекул координационное число резко падает. Особенно мало оно у сильно разветвленных (например изосоединений) и несимметричных молекул. Кристаллизация простых жидкостей, т. е. образование у них дальнего порядка, дает значительный дополнительный выигрыш в поверхностной энергии. В случае же сложных, разветвленных молекул со слабо выраженной координацией выстраивание частиц в определенном порядке может иногда привести к менее плотному заполнению пространства. То же самое относится и к сложным смесям, представляющим собой набор разных по величине и строению молекул. Эти простые соображения хорошо иллюстрируются примером гомологического ряда спиртов.

Исследование инфракрасных спектров поглощения показало, что гидроксилам воды и спиртов отвечают две частоты собственных колебаний: одна из них соответствует колебаниям свободных радикалов OH, вторая же обусловлена связан-

ными колебаниями OH соседних молекул, скрепленных так называемой водородной связью. Благодаря наличию подобной сильной связи (ее энергия диссоциации равна примерно 6000 кал/моль) молекулы спирта образуют цепочки, в которых радикалы OH соседних молекул соединены мостиками OHO (рис. 21). При этом оказывается, что отдельные звенья таких цепочек образуют со звеньями соседних цепочек хорошо выраженный ближний порядок, отвечающий тетраэдрической упаковке. Интересно отметить, что полное распределение всех молекул по ячейкам, и притом одного и того же тетраэдрического строения, осуществляется у спиртов еще в области малой вязкости. Так, например, у этилового и метилового спиртов первые максимумы разрешены уже при —75° (рис. 23), что отвечает вязкости в первом случае около 2 пуаз и во втором — около 0.4 пуаза. При более высоких температурах максимум не разрешен (рис. 22).

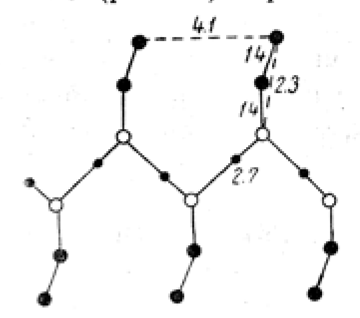


Рис. 21. Схема расположения радикалов молекул этилового спирта, соединенных в цепочки водородной связью.

Белые кружки обозначают атомы кислорода, маленькие черные — водорода, большие черные — соответственно радикалы CH_2 и CH_3, согласно формуле спирта CH_3CH_2OH. Водород каждой спиртовой молекулы расположен ближе к своему кислороду, чем к кислороду соседнего спирта, скрепленного с ним водородной связью. Цифры обозначают расстояния в ангстремах.

Подобные цепочки связанных друг с другом молекул спиртов не представляют собой каких-то жестких, прочных образований. Как и все элементы жидкости, они непрерывно перестраиваются: распадаются в одном месте, вновь образуются в другом и т. д., т. е. молекулы одного ассоциированного комплекса непрерывно обмениваются местами с молекулами соседних цепочек.

Рассматривая гомологический ряд жирных спиртов, можно сделать заключение о влиянии длины углеводородных радикалов на способность к переохлаждению отдельных представителей этого ряда, а именно:

Первый член гомологического ряда, метиловый спирт, переохлаждается с трудом (пунктиром показана водородная связь).

Второй член гомологического ряда — этиловый спирт — образует более асимметричные цепочки по типу

и легко застывает при переохлаждении в виде стекла. Все же в определенных условиях его удается закристаллизовать.

Дальнейшее удлинение боковых ответвлений у членов гомологического ряда: пропилового $CH_3CH_2CH_2OH$, бутило-

вого $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ и амилового $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ спиртов, — приводит к полной потере кристаллизационной способности. Все эти соединения получены в твердом состоянии только в виде стекол. Гексиловый спирт $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ переохлаждается уже труднее, гептиловый $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ еще хуже и т. д. Это понятно, так как при переходе к высоким гомологам должен наступить момент, когда энергия взаимодействия углеводородных радикалов друг с другом станет больше энергии водородной связи. В этом случае ориентация молекул осуществляется по углеводородной цепи и влияние гидроксилов становится незначительным. Действительно, высшие спирты кристаллизуются почти без переохлаждения; по своему виду и физическим свойствам они похожи на твердые парафины.

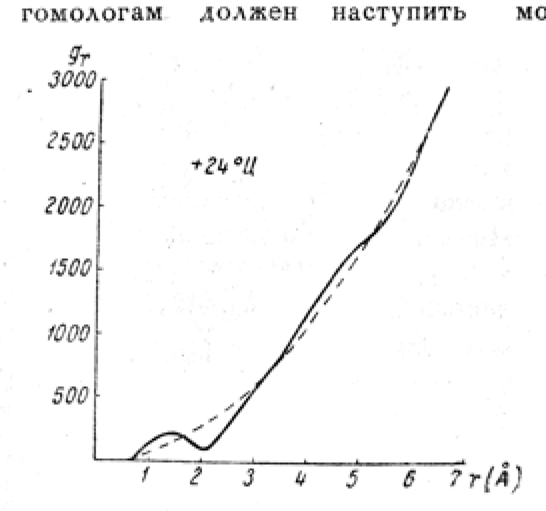


Рис. 22. Функция распределения плотности атомов жидкого метилового спирта при +24° Ц. Первый максимум не разрешен. (По Харвею [192]).

Начало спадания способности к переохлаждению после достижения своего максимального значения отвечает примерно пяти-шести радикалам CH_2 в углеводородной цепи. Это вызвано тем, что энергия взаимодействия двух пяти-шестичленных углеводородных радикалов достигает значения энергии водородной связи. Таким образом разрыв двух взаимодействующих друг с другом углеводородных цепочек и разрыв водородной связи одинаково вероятны. Это в свою очередь уменьшает возможность образования ассоциативных цепочек с водородной связью.

Создание координационной сетки при помощи гидроксильных радикалов происходит также у гликолей и глицерина, переохлаждающихся тоже очень хорошо. Среди других соединений, содержащих гидроксил, плохо кристаллизуются оксикислоты: винные кислоты HOOC $CH_2(OH)$ $CH_2(OH)$ COOH, лимонная кислота COOH CH_2C (OH) COOH CH_2 COOH и их соли, например сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$; то же можно сказать и о различных сахарах.

Хорошая способность к переохлаждению серы и особенно селена также связана с образованием их молекулами ассоциированных цепочек. Рентгенограммы двух последних веществ указывают на наличие у них ближнего порядка. Дальний порядок при этом, конечно, отсутствует, так же как и у других жидкостей.

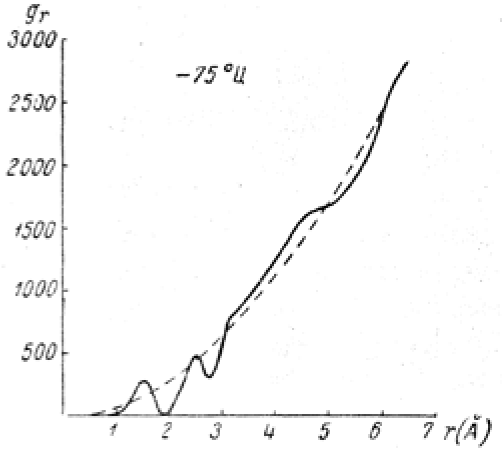


Рис. 23. Функция распределения плотности атомов жидкого метилового спирта при —75° Ц. Первый максимум разрешен. (По Харвею [192]).

Простые неорганические соли типа нитратов, хлоридов, сульфатов и т. п. легко кристаллизуются. Только резко охлаждая распыленные расплавленные соли типа KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$, Tl_2SO_4, $PbCl_2$, PbJ_2 и т. п., Тамман получил их в виде мелких твердых аморфных капель. Уменьшение размера капли не только увеличивало теплоотвод, а следовательно и скорость охлаждения, но и уменьшало вероятность наличия зародышевых центров.

Переход от безводных солей к их кристаллогидратам, в которых вода образует координационные оболочки, сильно повышает способность к переохлаждению. Так, например, $FeCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и т. д. легко переводятся в

стеклообразное состояние в больших объемах путем резкого охлаждения. Это, вероятно, тоже вызвано образованием водородных связей в расплавленных кристаллогидратах.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Поликонденсация

Помимо процессов кристаллизации и переохлаждения, жидкость можно перевести в твердое состояние путем увеличения молекулярного веса молекул при помощи химических реакций поликонденсации и полимеризации (Лебедев[128], Остромысленский[159], Штаудингер[200]). В этих процессах молекулы газа или жидкости, называемые мономерными, соединяются друг с другом химическими силами в длинные (полимерные) цепи или пространственные образования по типу

$$A + A + A \ldots + A \rightarrow AAA \ldots A_n$$

или

$$\begin{array}{l} A + A + A \ldots \rightarrow A - A - A \ldots \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \qquad | \qquad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; A - A - A \ldots \end{array}$$

Число мономерных молекул, образовавших полимер, носит название степени полимеризации P.

Подвижность полимерных макромолекул резко снижена по сравнению с мономерными молекулами благодаря увеличению поверхности их соприкосновения друг с другом. Небольшая степень полимеризации, порядка 10—20, приводит к образованию вязких жидкостей. При $P \geqslant 100$ полимеры

представляют собой твердые органические стекла типа хорошо известного плексигласа и т. п.

В результате возникновения между отдельными молекулами химических связей происходит уменьшение удельного объема. Действительно, силы Ван-дер-Ваальса, связывающие отдельные молекулы жидкости, приводят к равновесным расстояниям порядка 3—5Å. Силам химического взаимодействия органических соединений соответствуют равновесные расстояния в пределах от 1.2Å (C≡C) до 1.56 Å (C—C). Поэтому полимеризация сопровождается сильной усадкой, приводящей к уменьшению объема жидкостей на 10—20%.

Изучение процессов полимеризации и получающихся при этом веществ началось в XX в. Об изменении же свойств молекул при их укрупнении было давно известно в органической химии на примере гомологических рядов. Под последними понимают ряды однотипно построенных органических соединений, отличающихся лишь длиной цепи. В табл. 1 приводится гомологический ряд некоторых предельных углеводородов.

В табл. 1 этан принят в качестве мономера. Соответственно бутан является димером (удвоенная молекула, степень

Таблица 1

Название	Формула	Температура плавления, в °Ц	Температура кипения, в °Ц	Удельный вес в жидком состоянии
Этан	C_2H_6	—172	— 93	0.446 при 0° и 23.8 атм.
Бутан нормальный	C_4H_{10}	—135	+ 1	0.600
Гексан "	C_6H_{14}	— 94	+ 69	0.677 при 0° и 760 мм
Октан "	C_8H_{18}	— 56	+125.8	0.7188
Декан "	$C_{10}H_{22}$	— 31	+173	0.7455
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	+ 18	+287	0.7754 } при температуре плавления
Дотриконтан . .	$C_{32}H_{66}$	+70	+310	0.7810 } при температуре плавления
Гексаконтан . . .	$C_{60}H_{122}$	+122	—	

полимеризации равна двум), гексан — тримером и т. д. Как видно из табл. 1, укрупнение молекул в гомологическом ряду сопровождается увеличением удельного веса, т. е. уменьшением средних расстояний между молекулами и соответственным увеличением температуры плавления T_s. Так, при степени полимеризации 8 (гексадекан) точка плавления повышается до комнатной температуры, а все дальнейшие полимерогомологи являются твердыми телами.

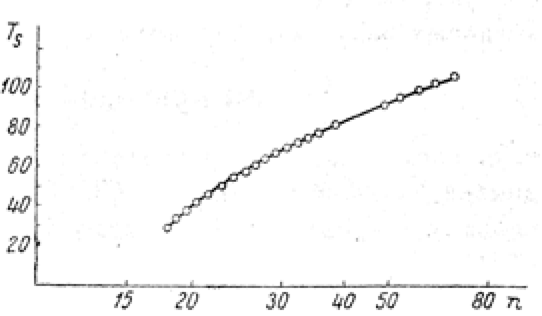


Рис. 24. Зависимость температуры плавления T_s углеводородов от логарифма числа ($\lg n$) углеродных атомов в молекуле. (По Карозерсу [85]).

Координаты даны в полулогарифмическом масштабе.

Получающиеся в результате полимеризации и поликонденсации продукты обладают несравненно бо́льшими молекулярными весами в интервале от десятков тысяч до миллиона. Степень полимеризации, равная 100, относится к сравнительно низкомолекулярным продуктам. Ход изменения физических свойств при укрупнении молекул заметен только на начальных стадиях полимеризации и постепенно замедляется по мере перехода к высокомолекулярным полимергомологам (рис. 24).

Поликонденсация представляет собой частный случай давно известной реакции конденсации, при помощи которой было получено значительное число соединений, приведенных в табл. 1.

Одним из простейших способов получения углеводородов с удвоенным молекулярным весом служит реакция замещения в галоидопроизводных углеводородах по типу

$$C_2H_5Br + 2Na + C_2H_5Br \rightarrow 2NaBr + C_2H_5C_2H_5.$$

В этом случае активным радикалом является бром, который отнимается натрием и дает возможность соединиться освободившимся группам C_2H_5.

При наличии одной активной группы у каждого реагирующего соединения процесс заканчивается только удвоением исходных мономеров, так как при этом исчерпывается все наличие реакционноспособных радикалов. Иначе дело обстоит, если у реагирующих соединений имеется по два активных радикала, например в случае дихлорэтана, тогда

$$ClC_2H_4Cl + 2Na + ClC_2H_4Cl \rightarrow 2NaCl + ClC_4H_8Cl,$$

т. е. после удвоения радикала C_2H_4 по краям получившегося димера остается опять два Cl. Поэтому ClC_4H_8Cl может снова реагировать с Na, давая $ClC_8H_{16}Cl$ и т. д. и таким образом последовательно образовывать длинные линейные цепи типа $ClC_nH_{2n}Cl$.

Эта реакция не применяется ввиду ряда осложняющих факторов (образование этилена и т. п.) и приведена здесь в качестве простой иллюстрации. Однако в технике используется аналогичный процесс получения тиокола путем поликонденсации дихлорэтана с многосернистым натрием по типу

$$2\,ClCH_2CH_2Cl + Na_2S_4 \rightarrow ClC_2H_4S_4C_2H_4Cl + 2NaCl$$

или в общем виде

$$(n+1)\,ClC_2H_4Cl + n\,Na_2S_4 \rightarrow 2n\,NaCl + Cl\,(C_2H_4S_4)\,n \cdot C_2H_4Cl.$$

Такой же результат получается, если одним из компонентов вместо дихлорэтана служит другое дигалоидное соединение, например дихлорбутан ClC_4H_8Cl и т. п.

Если хоть один из компонентов обладает тремя активными группами, то поликонденсация может развиваться не только линейно, но и давать разветвления, что в свою очередь приводит к образованию пространственного полимера. Подобный тип поликонденсации наблюдается при получении

глифталя, продукта взаимодействия ангидрида фталевой кислоты с глицерином. При этом можно себе представить разные типы реакций, например:

1)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle + \begin{matrix}HOCH_2\\ |\\ HOCH\\ |\\ HOCH_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOCH_2\\ \quad\ |\\ COOCH\\ \quad\ |\\ HOCH_2\end{matrix}\right. + 2H_2O$$

Фталевый ангидрид Глицерин

2)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CO\end{matrix}\right\rangle O + \begin{matrix}OH\\ |\\ HOCH_2CHCH_2OH\\ HOCH_2CHCH_2OH\\ |\\ OH\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\ |\\ COOCH_2CHCH_2OH\\ COOCH_2CHCH_2OH\\ |\\ OH\end{matrix}\right. + 2H_2O$$

и целый ряд других. Оставшиеся реакционноспособные группы OH могут реагировать с фталевым ангидридом, активные остатки последнего опять с глицерином, и т. д. Таким путем получаются разветвления и замкнутые кольца самой различной конфигурации, определяемой статистической вероятностью разнообразных комбинаций по типу

$$\begin{array}{l}
\qquad\qquad O-C-C_6H_4COO\ldots \qquad\qquad \vdots\\
\qquad\qquad |\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\\
\qquad\qquad O\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\qquad\qquad |\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\
C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOCH_2-CH-CH_2OOCC_6H_4COOCH_2-CH-CH_2O\ldots\\ COOCH_2CH-OOCC_6H_4COOCH_2-CH-CH_2OOCC_6H_4COO\ldots\end{matrix}\right.\\
\qquad\qquad |\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |\\
\qquad\quad\ CH_2\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\\
\qquad\quad /\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ |\\
\qquad\ O\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\\
\quad /\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad |\\
\ \ O\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ C\\
\ \ |\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ \ |\\
\ \ C\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ |\\
\ \ |\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\ \ |\\
\ \ C_6H_4-COOCH_2-CH-CH_2OOC_6H_4\\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots
\end{array}$$

(Пунктир указывает на присутствие ненасыщенных групп, способных продолжать поликонденсации в разных направлениях).

В приведенных схемах макромолекулы изображены в проекции на плоскость, но совершенно естественно, что поликонденсация развивается во всем объеме.

В зависимости от того, как глубоко распространился процесс, в макромолекулах может остаться большее или меньшее количество непрореагировавших групп OH и COO, т. е. образоваться разветвленная структура с большим или меньшим числом поперечных связей.

Из приведенных схем видно, что при поликонденсации образуются крупные, устойчивые молекулы, обладающие активными группами, способными к дальнейшему росту за счет реакции подобных радикалов с другими молекулами. Таким образом рост полимера происходит ступенчато, т. е. две молекулы мономера дают димер. Этот последний с мономером образует тример, тример с мономером — тетрамер, и т. д. Наряду с этим, конечно, происходит и реакция димера с димером, димера с тримером, равно как и тримеров друг с другом, и т. д. Однако, особенно в начальной стадии, когда концентрация мономерных молекул велика, реакция протекает в основном путем взаимодействия с ними.

Коршак[113] установил это непосредственным определением процента непрореагировавшего мономера в ходе поликонденсации. Результаты одного из его опытов приведены в табл. 2, где процент завершения реакции p_1 сопоставлен с процентом наличной концентрации мономера. Под p_1 подразумевается величина $p_1 = \frac{N_0 - N}{N_0}\,\%$, где N_0 — число исходных реакционноспособных радикалов, а N — та часть из них, которая еще не успела прореагировать.

Образование различных ступеней поликонденсации подчиняется статистической закономерности, поэтому полученный продукт представляет собой смесь полимеров самой различной длины или, как говорят, является полидисперсным на всех

стадиях реакции. Однако полидисперсность молекулярных весов не так велика, как можно было бы предположить на

Таблица 2

Процент завершения реакции (p_1)	Процент непрореагировавшего мономера
0.50	22.7
0.68	18.0
0.78	7.8
0.84	2.3

первый взгляд. Как указывает Коршак, вероятность взаимодействия длинных цепей друг с другом мала. Этому пре-

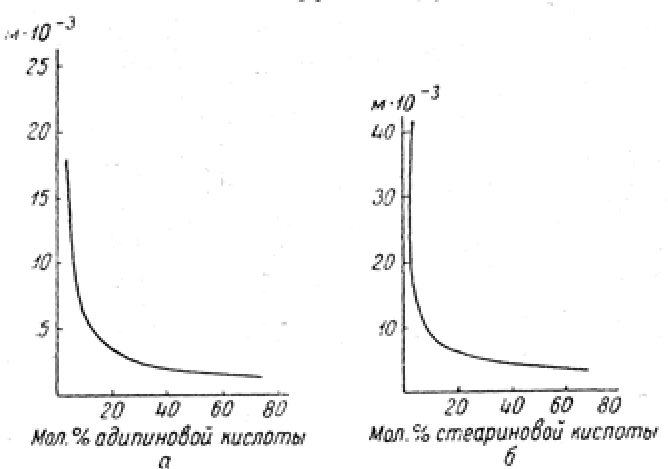


Рис. 25. Пример обратимости реакции поликонденсации. Деструкция полиэфира этиленгликоля и адипиновой кислоты в результате обработки его избытком (*а*) адипиновой и (*б*) стеариновой кислот. (По Коршаку и Замятиной [112, 113]).

пятствуют их малая подвижность и небольшая концентрация. Таким образом нарастание полимерных макромолекул проис-

ходит в основном за счет постепенного исчерпывания низкомолекулярных фракций.

Вместе с тем Коршак показал, что существенное значение имеет обратимость реакции. Например, вода при получении полиэфиров тормозит процесс и вызывает течение обратной реакции, приводящей к деструкции полимерных цепей. Кривые рис. 25 иллюстрируют процесс деструкции (ацидолиз) полиэфира этиленгликоля и адипиновой кислоты стеариновой и адипиновой кислотами, прибавленными в избытке к полиэфиру.

Согласно Коршаку, деполимеризуются главным образом наиболее длинные цепочки. Оба эти фактора: рост цепей за счет низкомолекулярных фракций и распад макромолекул, ввиду обратимости реакции, сужают пределы полидисперсности и приводят к получению более однородного по составу полимера.

Мы считаем, что значительную роль в поликонденсации играет также цепной механизм, который в полной мере проявляется при полимеризации. Иначе говоря, часть продуктов поликонденсации сохраняет повышенную энергию. Они реагируют с мономером, что в свою очередь вызывает прорастание линейных цепей.

Подобное заключение вытекает из ряда фактов. Так, при получении глифталей и резольных бакелитов вначале образуются растворимые, линейные макромолекулы, которые только в конечной стадии сшиваются в пространственный полимер. Вместе с тем в ряде случаев с самого начала реакции получаются большие макромолекулы, дающие плохо растворимые продукты (тиокол), что тоже указывает на быстрое прорастание полимерной цепи.

Свои представления о механизме поликонденсации Коршак развил на основании анализа продуктов реакции, а также наличия резкого максимума на кривой функции распределения молекулярных весов поликонденсатов.

Согласно господствующей за границей теории Флори [185], реакция протекает следующим образом. Вначале взаимодей-

ствуют друг с другом мономерные молекулы и образуют димеры. С течением времени число мономеров убывает. В свою очередь и количество димеров, вначале равное нулю, затем возрастает, достигает максимума и снова падает вследствие образования тримеров и тетрамеров. Все дальнейшие ступени создаются таким же образом — за счет использования предыдущих фракций и т. д.

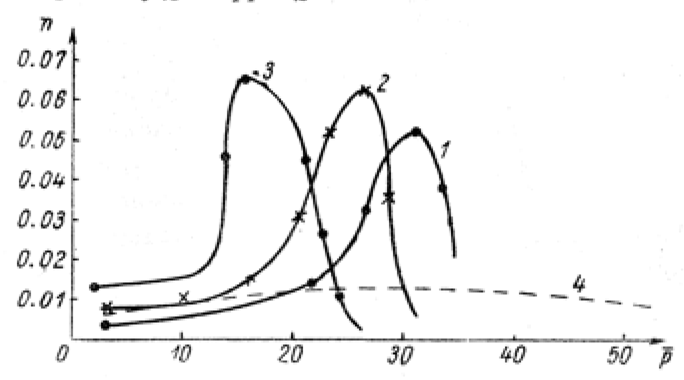


Рис. 26. Функция распределения молекулярных весов полиэфиров этиленгликоля с адипиновой кислотой при разной степени завершенности реакции p_1. (По Коршаку, Рафикову и Замятиной [114]).

Кривые: *1* отвечает $p_1 = 0.965$; *2* — $p_1 = 0.962$; *3* — $p_1 = 0.930$. Кривая *4* построена согласно теории Флори.

Схема Флори приводит к получению сильно размытой кривой полидисперсности для конечных стадий поликонденсации.

Однако данные опыта противоречат подобному заключению. На рис. 26 представлены результаты, полученные Коршаком, Рафиковым и Замятиной [114] по фракционированию полиэфиров этиленгликоля с адипиновой кислотой на разных стадиях поликонденсации. Из этих данных следует, что даже при практически полностью завершенной поликонденсации получаются кривые с резко очерченными максимумами.

Фракционирование продуктов реакции показало, что разброс молекулярных весов отдельных фракций по отношению

к среднему молекулярному весу исходного продукта не превышает 20%.

Рис. 27 иллюстрирует результаты Коршака и Замятиной[112] по исследованию функции распределения одного из полиамидов путем разделения его на фракции различных молекулярных весов. Как видно из рисунка, при фракционировании получаются кривые с резко выраженным максимумом (см. также рис. 267). Пасынский, Б. А. Талмуд и Д. Л. Талмуд[161] пришли к аналогичным результатам для синтезированных ими полиамидов с молекулярным весом до 3000.

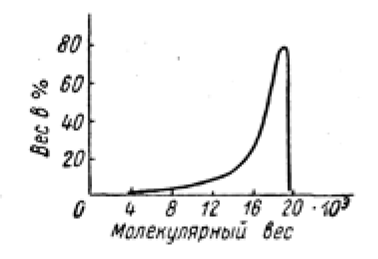


Рис. 27. Функция распределения молекулярных весов одного из полиамидов. (По Коршаку и Замятиной 112, 113).

Таким образом поликонденсацию можно представить себе как прорастание полимера путем последовательного присоединения молекул мономера к растущей цепи. При образовании макромолекул реакция промежуточных продуктов между собой встречается реже, чем присоединение мономера. Это подтверждается прямыми опытами, указывающими на постепенный расход мономера за время протекания поликонденсации.

Кинетика поликонденсации должна была бы определяться серией уравнений типа $v_{1,1} = A_1 e^{\frac{u_1}{RT}}$ для образования димера, $v_{1,2} = A_{1,2}\, e^{\frac{-u_{1,2}}{RT}}$ для тримера из димера и мономера и т. д., так что $v_{1,n} = A_{1,n}\, e^{\frac{-u_{1,n}}{RT}}$. Однако эксперимент показывает, что как значения A, так и значения u остаются практически постоянными в ходе реакции. Это понятно, так как при поликонденсации процесс активации заключается в возбуждении одних и тех же реакционноспособных групп (например Cl или OH и т. п.). Их лабильность, или способность образовывать активный комплекс, зависит только от поля ближних соседей.

Поэтому длина цепи мало сказывается на их реакционной способности.

При изучении кинетики измеряют количество полимера, образующегося в единицу времени по мере течения реакции, и таким образом определяют ее скорость v как функцию времени. Эти данные позволяют найти константу K скорости реакции или значение v_0 в начальный момент. Зная величину K при разных температурах, можно вычислить A и u из уравнения $K = A\,e^{-\frac{u}{RT}}$. Обычно это делают графически, откладывая $\ln K$ как функцию обратной абсолютной температуры.

Полимеризация

При полимеризации образование макромолекул происходит за счет использования ненасыщенных связей по типу

$$CH_2=\underset{|}{\overset{R}{C}}H + [CH_2=\overset{R}{\underset{|}{C}}H]_n \rightarrow$$

$$\rightarrow \cdots CH_2-\overset{R}{\overset{|}{C}}H-CH_2-\overset{R}{\overset{|}{C}}H-\cdots-CH_2-\overset{R}{\overset{|}{C}}H\cdots$$

Как видно из схемы, раскрытие двойной связи $CH_2=\overset{R}{\overset{|}{C}}H \rightarrow -CH_2-\overset{R}{\overset{|}{C}}H-$ равносильно наличию двух реакционно способных групп.

Вначале, по аналогии с поликонденсацией, для объяснения механизма полимеризации была предложена ступенчатая схема реакции

$$CH_2=\overset{R}{\overset{|}{C}}H + CH_2=\overset{R}{\overset{|}{C}}H \rightarrow \underset{1}{CH_3}-\underset{2}{\overset{R}{\overset{|}{C}}H}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{\overset{R}{\overset{|}{C}}},$$

т. е. образование полимера сопровождалось переходом водорода от третьего к первому атому углерода. Тример полу-

чался из димера и мономера тоже благодаря миграции водорода

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3-\underset{|}{\overset{R}{C}}H-CH=\overset{R}{\underset{|}{C}}H + CH_2=\overset{R}{\underset{|}{C}}H} \rightarrow \\ \rightarrow \mathrm{CH_3-\overset{R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\overset{R}{\underset{|}{C}}H-CH=\overset{R}{\underset{|}{C}}H.} \end{array}$$

Таким же образом объяснялось происхождение и всех дальнейших степеней полимеризации.

Однако проверка опытом этой сравнительно простой гипотезы заставила от нее отказаться. Исследование продуктов полимеризации показало, что в процессе реакции не обнаружено промежуточных стадий полимеризации. Наоборот, с самого начала полимеризации образуется полимер примерно того же молекулярного веса, что и в конце реакции. Остальное же количество вещества представляет собой непрореагировавший мономер.

Если полимер нерастворим в мономере, он сразу же начинает выпадать в виде осадка. В противном случае полимер, растворяясь в мономере, создает видимость постепенного загустевания кажущейся однородной жидкости. Отделить полимер от мономера можно, пользуясь их различной растворимостью в разных жидкостях. Так, например, полимер и мономер стирола хорошо растворяются в бензоле, но первый из них нерастворим в метиловом и этиловом спиртах, которые прекрасно растворяют мономер. Поэтому, прибавляя спирт к бензольному раствору, можно осадить полимер и отделить его от мономера.

Штаудингер и Фрост[200] определяли молекулярный вес образовавшегося при различных временах полимеризации полимера и установили, что степень полимеризации практически не меняется с начала процесса и вплоть до полного израсходования мономера. Дальнейшие исследования подтвердили эти результаты и показали, что процесс образования огромных по длине полимерных цепей протекает чрезвычайно

быстро, так что трудно установить отрезок времени, при котором существовали бы промежуточные продукты.

Эти результаты приводят к однозначному выводу о том, что каждый активный центр прорастает с образованием полимера, т. е. к цепному механизму реакции. Возникновение начального активного центра цепи может происходить разными путями, а именно, как:

1) образование свободного радикала за счет поглощения кванта света при фотохимической реакции

$$CH_2=CHCl+h\nu\rightarrow -CH_2CHCl-;$$

в этом случае скорость возникновения центров $v_a=K_aC_м$, где K_a — константа скорости данной реакции и $C_м$ — концентрация мономера;

2) возникновение бимолекулярного, свободного радикала в результате соударения двух мономерных молекул

$$CH_2=CHCl+CH_2=CHCl\rightarrow -CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-;$$
$$(v_a=K_a[C_м]^2);$$

3) создание комплексного, свободного радикала с катализатором x

$$CH_2=CHCl+x\rightarrow x\,CH_2-CHCl-;\ (v_a=K_aC_мC_x);$$

4) реакция с уже имеющимися свободными радикалами

$$CH_2=CHCl+CH_3-\rightarrow CH_3CH_2-CHCl-;\ (v_a=K_aC_мC_{CH_3}).$$

В общем виде

$$A\rightarrow A^*;\quad A+A\rightarrow AA^*;\quad A+x\rightarrow xA^*$$

и т. п. Подобный активный центр может либо дезактивироваться, либо явиться началом цепной реакции с соседними молекулами мономера. В последнем случае быстро прорастает длинная цепочка, которая рано или поздно обрывается, образовав устойчивый полимер, неспособный к дальнейшей реакции,

$A_n^*+A\rightarrow A_{n+1}^*$ (рост цепи) или $A_n^*+A\rightarrow A_{n+1}$ (обрыв цепи).

Прорастание является гораздо более вероятным процессом, чем возникновение и обрыв активных центров (иначе

не могло бы произойти образования длинных цепей). Этот процесс аналогичен зарождению центра кристаллизации и дальнейшего роста кристаллов в переохлажденной жидкости.

Скорость v_b бимолекулярной реакции роста пропорциональна концентрации мономера $C_м$ и активных центров $C_{м^*}$, т. е. $v_b = K_b C_м C_{м^*}$, где K_b — константа реакции роста. $v_a \overline{P}$ представляет собой скорость исчезновения мономера, т. е. валовую скорость v реакции полимеризации. Поэтому если количество прореагировавшего в единицу времени мономера разделить на среднюю степень полимеризации $\overline{P}$, то получится величина, пропорциональная вероятности образования способных к прорастанию активных центров. Эта величина характеризует собой скорость образования центров (v_a).

Механизм обрыва заключается в рассеянии энергии с уничтожением активности растущей цепи. Это может происходить различным образом, а именно:

1) в результате рассеяния энергии при столкновении молекулы мономера со стенкой, реакции с посторонней примесью B и т. п.

$$A_n^* \rightarrow A_n;\ v_c = K_c C_{м^*};\quad A_n^* + B \rightarrow A_n + B;\ v_c = K_c C_{м^*} C_b;$$

2) благодаря взаимодействию друг с другом двух активных растущих цепей с образованием неактивного полимера

$$A_n^* + A_m^* \rightarrow A_{n+m};\quad v_c = K_c\ (C_м)^2;$$

3) при передаче цепи с миграцией водорода или другого атома, например

$$R_1(CH_2-\underset{\substack{|\\ \hphantom{R_2}}}{\overset{\substack{R_2\\|}}{C}}H)_n- + CCl_4 \rightarrow R_1(CH_2-\overset{\substack{R_2\\|}}{C}H)_{n-1}CH_2-\underset{\substack{|\\R_2}}{C}HCl + CCl_3-;$$

при этом атом хлора переходит от CCl_4 к полимерной цепочке, насыщая ее свободную валентность. Таким образом растущий активный центр дезактивируется. Одновременно

образуется свободный радикал CCl_3—, способный начать рост новой цепи при реакции с мономером по типу

$$CCl_3 - + CH_2 = CH_2 \rightarrow CCl_3 - CH_2 CH_2 -.$$

В таком случае хлор входит в состав полимера. Это было обнаружено химическим путем, и тем самым был доказан механизм передачи цепи.

Длина прорастающих макромолекул обусловливается соотношением вероятности их роста и обрыва, т. е. является чисто статистической величиной.

Чем больше вероятность, а следовательно и скорость роста, и чем меньше вероятность обрыва, тем дальше прорастают полимерные цепи, т. е. средняя степень полимеризации определяется в первую очередь соотношением скоростей — реакцией роста v_b и обрыва v_e или $\overline{P} = \frac{v_b}{v_e}$. Это соотношение задает границу реакции полимеризации. Если $v_e > v_b$, то полимеризация вообще не может протекать, так как каждый возбужденный центр успевает дезактивироваться.

При $v_b \simeq v_e$ в основном протекает димеризация, так как вероятности того, что активный центр прореагирует с соседней молекулой и что он дезактивируется, одинаковы. Для образования же полимерной цепи необходимо, чтобы вероятность роста была во много раз больше вероятности обрыва, т. е. чтобы $v_b \gg v_e$.

Экспериментальные данные хорошо согласуются с этими представлениями. Опыт показал, что продукты полимеризации не обладают одинаковым молекулярным весом, а являются смесью молекул самой разной длины, начиная от димеров и кончая огромными макромолекулами с $P = 10^4$. Таким образом существует некоторая статистическая функция распределения молекулярных весов, форма которой определяется кинетикой полимеризации.

Так как обрыв цепи является чисто статистическим явлением, то чаще всего образуются короткие цепи и реальное число молекул (n_p) каждой степени полиме-

ризации в зависимости от P выражается спадающей кривой типа, изображенной на рис. 28. Весовое же количество полимера m_p, отвечающее разным степеням полимеризации, как функция P выражается кривой с максимумом (рис. 28). Это получается благодаря тому, что m_p определяется произведением количества молекул данной степени полимеризации на молекулярный вес макромолекул этой фракции. Хотя число высокомолекулярных частиц сравнительно мало, но зато их удельное весовое значение велико, так как каждая из них состоит из огромного числа мономерных звеньев, соединенных химической связью. Например, если молекулярный вес мономера равен 100, то молекула димера обладает молекулярным весом 200. Вес 100 молекул димера равен 20 000. Молекулярный вес одной макромолекулы со степенью полимеризации 1000 равен 100 000, т. е. весовое значение одной такой макромолекулы эквивалентно 500 димерным молекулам. Поэтому если производить фракционирование по молекулярным весам, то основное весовое количество отвечает средней степени полимеризации, смещенной в область больших молекулярных весов.

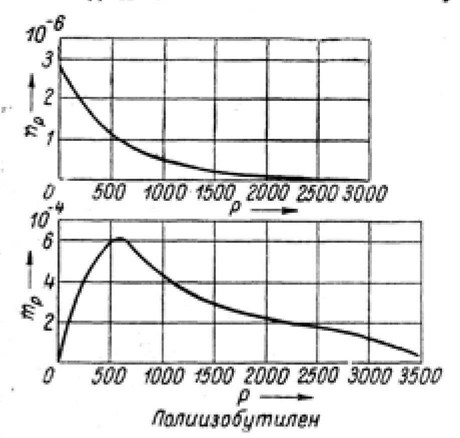


Рис. 28. Функция распределения по числу частиц n_p и по весовому содержанию m_p в зависимости от степени полимеризации P.

Средняя степень полимеризации $\overline{P}$ должна быть тем выше, чем больше скорость v_b роста цепей и чем меньше скорость обрыва v_c, т. е. $\overline{P} \simeq \frac{v_b}{v_c}$.

Для v_b и v_c, как и для любых химических реакций, можно написать

$$v_b = A_b e^{\frac{-u_b}{kT}} \quad \text{и} \quad v_c = A_c e^{\frac{-u_c}{kT}},$$

откуда

$$\frac{v_b}{v_e} = \overline{P} = \frac{A_b}{A_e} e^{\frac{u_e - u_b}{RT}}$$

или

$$\lg \overline{P} = \ln \frac{A_b}{A_e} + \frac{u_e - u_b}{RT} .$$

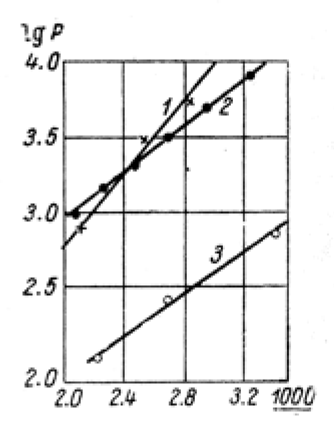


Рис. 29. Зависимость логарифма степени полимеризации P от обратной абсолютной температуры. (По Шульце [201]).

Прямые: 1 — полистирол; 2 — полиметилметакрилат; 3 — поливинилацетат.

Таблица 3

Разность между энергиями активации роста и обрыва при полимеризации ряда мономеров. (По Шульце [201]).

Название мономера	$u_e - u_b$
Стирол	$5.7 \cdot 10^3$
Винилацетат .	$3.2 \cdot 10^3$
Метилметакрилат	$3.0 \cdot 10^3$
Этилакрилат . .	$4.5 \cdot 10^3$

Как видно из рис. 29, получается линейная зависимость $\lg \overline{P}$ от $\frac{1}{T}$. Наклон прямых выражает собой разность энергий активации реакций обрыва и роста цепи, деленную на R. Значения этих разностей приведены в табл. 3.

Рис. 29 позволяет предсказать изменение степени полимеризации с температурой: нагревание приводит к уменьшению отношения $\frac{v_b}{v_e} = \overline{P}$, т. е. к снижению средней степени полимеризации. Это определяется тем, что скорость реакции (или вероятность) обрыва с температурой растет быстрее, чем скорость роста цепей.

Опыт показывает, что действительно у всех полимеров молекулярный вес резко уменьшается при нагревании. Поэтому для получения высокомолекулярных продуктов требуется проведение опыта при возможно более низких температурах. Предел этому кладет снижение скорости полимеризации. Сказанное иллюстрируется рис. 30 и 31.

Для ускорения реакции применяются катализаторы, которые увеличивают число центров полимеризации. Это приводит к некоторому снижению $\overline{P}$. Однако опыт показал, что при одной и той же скорости процесса влияние катализаторов на молекулярный вес сказывается меньше, чем повышение температуры.

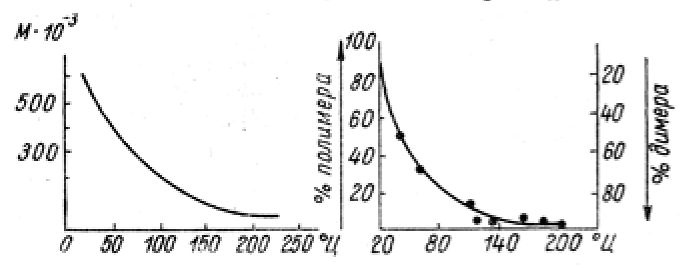


Рис. 30. Зависимость молекулярного веса полистирола от температуры полимеризации. (По Коршаку и Рафикову [113]).

Рис. 31. Зависимость выхода полимера и димера бутадиена от температуры полимеризации. (По Лебедеву, Хохловкину и Коблянскому, см. Коршак и Рафиков [113]).

Разница между значениями u_b и u_a обусловливает меньшую вероятность разветвления цепей по сравнению с их ростом.

Действительно, вероятность прорастания цепи пропорциональна $e^{\frac{-u_b}{RT}}$. Возможность же ответвления определяется вероятностью образования нового активного центра в одном из участков цепи, или $e^{\frac{-u_a}{RT}}$. Но так как $u_a \gg u_b$, то послед-

ний процесс случается реже, чем рост цепи. Поэтому даже при наличии конъюгированных связей получаются линейные цепочки. Дальнейшим нагревом их можно связать друг с другом поперечными связями с образованием пространственного полимера. Примером этого служит бутадиен. В процессе его полимеризации образуется в основном линейный полимер. Вместе с тем полученный каучук переходит при нагревании в пространственный полимер (эксапон) за счет вступления в реакцию оставшихся в его макромолекуле двойных связей.

Медведев, Чиликина и Клименков[141] показали, что при полимеризации хлоропрена с катализатором энергия активации образования линейного полимера примерно в два раза меньше, чем энергия активации ответвления цепи (рис. 32).

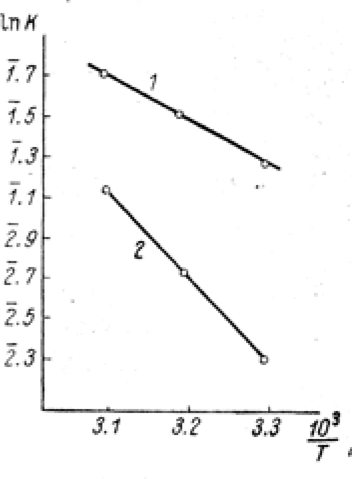


Рис. 32. Зависимость логарифма константы скорости полимеризации ln K от обратной абсолютной температуры для хлоропрена. (По Медведеву, Чиликиной и Клименкову [141]).

Прямые: *1* отвечает реакции образования линейного полимера; прямая *2* — реакции образования ответвлений.

В реакциях поликонденсации вначале тоже растут линейные цепи. Так, например, при получении бакелита и глифталя на первых ступенях поликонденсации образуется растворимый линейный полимер и лишь в дальнейшем происходит связывание цепей поперечными разветвлениями и мостиками.

Скорость образования полимера зависит от начального содержания мономера. По мере его расходования скорость v полимеризации постепенно затухает. Поэтому константу K скорости реакции определяют, изучая измерение v с течением времени. K выражает собой скорость в первоначальный момент.

Значение констант скорости реакции находится следующим образом. Снимается зависимость выхода продукта C от вре-

мени t (рис. 33 и 34), например, путем выделения полимера в виде осадка или определения концентрации непрореагировавшего мономера бромированием полученного продукта

$$CH_2{=}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}H + Br_2 \rightarrow CH_2Br{-}\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{C}}HBr.$$

Дифференцирование кривых $C=f(t)$ дает зависимость скорости от времени. Константа K вычисляется подбором соот-

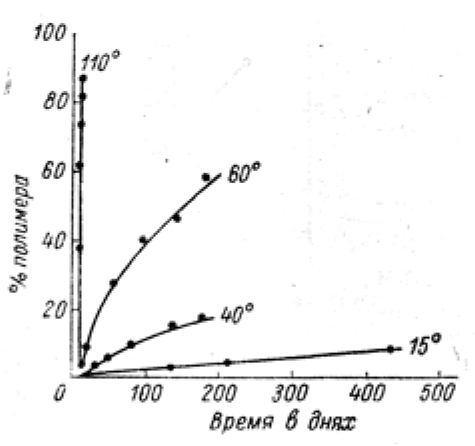


Рис. 33. Кинетика термополимеризации бутадиена. У кривых проставлены температуры полимеризации. (По Лебедеву и Хохловкину, см. Коршак и Рафиков [113]).

Рис. 34. Кинетика полимеразации стирола. (По Шульце [201]).

ветствующего уравнения. Часто можно экстраполировать кривую $C=f(t)$ к началу координат и таким образом получить значение скорости в начальный момент. Определяя K при разных температурах и пользуясь уравнением $K=Ae^{\frac{-u}{RT}}$, легко найти константу A и энергию активации u. Для этой цели по оси ординат откладывается $\ln K$, а по оси абсцисс обратная абсолютная температура (рис. 32). Наклон прямой $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ равняется $\frac{u}{R}$; экстраполяция прямой к $\frac{1}{T}=0$ до пересечения с осью ординат дает значение $\ln A$.

При отсутствии механизма передачи цепи величина $\frac{v}{P}$ дает представление о скорости образования центров $v_a = f(T)$. Вообще же значение v_a зависит от механизма активации и обрыва. Подробнее это можно прочесть в уже цитированной работе Коршака и Рафикова[113].

Механизму реакции возбуждения, роста и обрыва посвящено много работ. Особенно плодотворными являются исследования Медведева и его учеников[139—142; 36; 1]. Они с несомненностью доказали цепной характер полимеризации, развитие которой во многом похоже на течение обычных газовых реакций, например получение HCl из водорода и хлора.

Однако между обоими процессами существует и значительная разница. При образовании HCl понятие цепи отвечает серии последовательно развивающихся реакций с возникновением новых активных радикалов и одновременным уничтожением предыдущих по типу: $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$; $H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$ и т. д. Активный же центр полимеризации представляет собой радикал в конце материальной цепи химически связанных друг с другом радикалов и может длительно существовать. Это удивительное свойство было впервые обнаружено Медведевым при изучении полимеризации хлоропрена, происходящей путем самоускоряющегося, автокаталитического процесса. В подобных реакциях наблюдается рост скорости полимеризации с течением времени, что обусловлено увеличением числа начальных центров, представляющих собой промежуточные соединения, возникающие в ходе реакции. Если полимеризацию прервать и препарат охладить, то ее скорость падает практически до нуля. Однако образовавшиеся центры долго не разрушаются. После длительной выдержки при пониженной температуре и при последующем нагревании до температуры, при которой проводилась полимеризация, последняя продолжается с той же скоростью, какой она достигла к моменту охлаждения.

В своих исследованиях Медведев[140] показал, что это свойство присуще и другим полимеризующимся веществам. Рис. 35

иллюстрирует результаты, полученные при совместной полимеризации бутадиена с винилцианидом. Время от времени газообразная смесь мономеров удалялась путем эвакуирования сосуда, и оставшийся твердый продукт полимеризации выдерживался различное время при обычной температуре и при охлаждении. После впуска новой порции реакционной смеси полимеризация продолжалась с прежней скоростью.

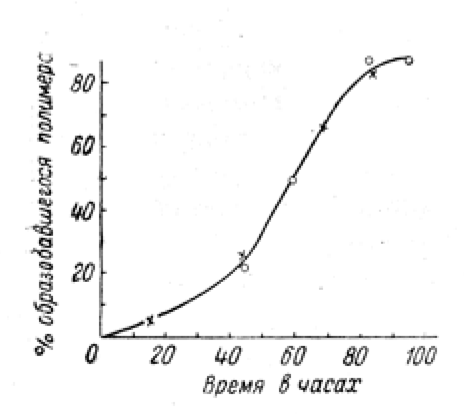


Рис. 35. Совместная полимеризация бутадиена с винилцианидом. (По Медведеву, Корицкой и Алексеевой[140]).

Кружки отвечают течению процесса без перерыва, крестики — с перерывом.

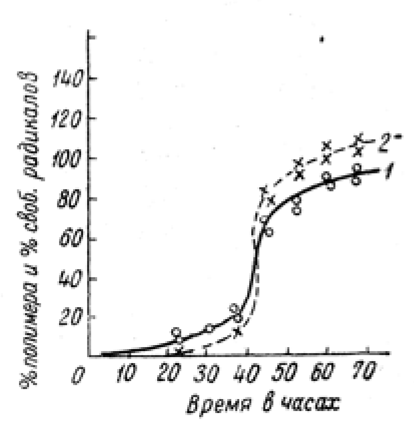


Рис. 36. Сопоставление скорости полимеризации хлоропрена (кривая *1*, кружки) и скорости накопления свободных радикалов (кривая *2*, крестики). (По Медведеву, Корицкой и Алексеевой[140]).

Аналогичное явление наблюдали Абкин и Медведев[1] при газовой полимеризации бутадиена с натрием в качестве катализатора. Длительное существование центров полимеризации наблюдается не только при автокаталитических процессах, но и в случае обычных моно- и бимолекулярных реакций полимеризации, например у стирола.

Большой заслугой Медведева[140] является также непосредственное экспериментальное доказательство того, что активными центрами полимеризации являются свободные радикалы, которые он количественно определял иодометрическим методом. При этом им было показано, что увеличение скорости

автокаталитической реакции следует за ростом количества образующихся свободных радикалов, как это видно из рис. 36.

В заключение следует рассмотреть реакцию деполимеризации.

Из опыта известно, что нагревание полимера при высоких температурах приводит к распаду макромолекул вплоть до исходного мономера. Исследуя кинетику деполимеризации полистирола и полиметилметакрилата, Вотинов и Кобеко[29] показали, что энергия активации этого процесса значительно превосходит по величине энергию активации полимеризации. Обе реакции протекают при любых температурах. Однако ниже 200° Ц скорость деполимеризации так мала, что ею можно полностью пренебречь. При дальнейшем же нагревании, в связи с гораздо большим температурным коэффициентом, скорость деполимеризации становится больше, чем скорость полимеризации. Поэтому при высоких температурах происходит деструкция полимеров. В промежуточном температурном интервале наблюдается наложение обоих факторов.

При определении молекулярных весов продуктов полимеризации стирола, полученных вблизи 250° Ц, можно наблюдать следующее. Вначале получается полимер с постоянным значением молекулярного веса. Затем степень полимеризации продукта начинает падать. Это объясняется двумя причинами: во-первых, одновременно протекают быстро развивающаяся полимеризация и более медленная деполимеризация, во-вторых, как показали названные авторы, деструкция сопровождается всегда образованием ингибиторов полимеризации.

Так, например, моностирол, получающийся в результате деполимеризации, совершенно лишен способности полимеризации и вновь приобретает ее только после тщательной очистки. Поэтому при протекании одновременно обеих реакций равновесие смещается в сторону деструкции, деполимеризованная часть вещества теряет способность вновь полимеризоваться и, таким образом, реакция деполимеризации становится необратимой.

Еллинек[63], продолжавший изучение кинетики деструкции на ряде полимеров, показал, что количество образующегося мономера в 10^3—10^4 раз больше, чем это можно было бы ожидать, исходя из условия хаотичности распадения химических связей полимера. Это явление пока не имеет удовлетворительного объяснения.

Кроме полистирола, Еллинек[63] исследовал также деполимеризацию альфа-метилстирола с молекулярным весом, рав-

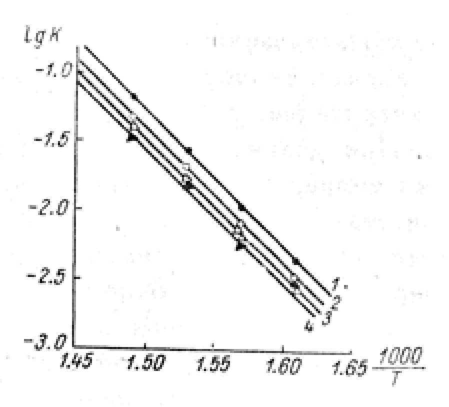


Рис. 37. Кинетика деполимеризации полистирола. (По Еллинеку[63]).

Прямые: 1 отвечает характеристической вязкости $[\eta] = 8.4$; 2 — $[\eta] = 4.1$; 3 — $[\eta] = 9.0$; 4 — $[\eta] = 1.6$.

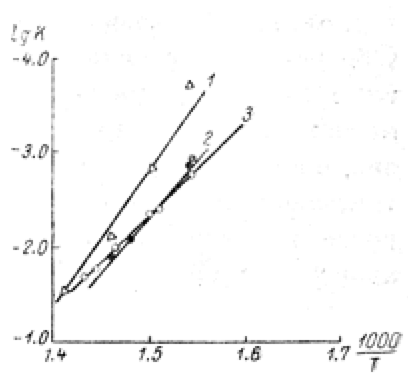


Рис. 38. Кинетика деполимеризации полиэтилена. (По Еллинеку[63]).

Прямые: 1 отвечает степени полимеризации $P = 882$; 2 — $P = 571$; 3 — $P = 393$.

ным 70 000, и полиэтилена разной степени полимеризации. В первом случае энергия активации не зависела от молекулярного веса полимера (рис. 37) $\left(K = 1.58 \cdot 10^{15} e^{\frac{-45.100}{RT}}\right)$.

Энергия активации деполимеризации полиэтилена оказалась зависимой от молекулярного веса исходного полимера (рис. 38).

Такая разница в процессах деструкции обоих полимеров пока еще не объяснена.

Деполимеризация протекает, конечно, при любых температурах. Однако при низких температурах скорость ее ничтожна по сравнению со скоростью полимеризации. В этих

условиях практически развивается только последний процесс. При высоких же температурах более вероятной становится деполимеризация в связи с большим температурным коэффициентом скорости реакции.

Исследуя деструкцию полистирола и полиметилметакрилата в присутствии воздуха, Вотинов и Кобеко[29] обнаружили, что скорость процесса при этом резко падает в связи с уменьшением энергии активации до 24 ккал/моль для полистирола и 12 ккал/моль для полиметилметакрилата. Еллинек[63] получил близкое к этому значению — 29 ккал/моль для полистирола.

Таким образом, окислительная деструкция протекает даже в случае полимеров с полностью насыщенными связями. Так, например, в литературе имеются указания на окисление полиэтилена, не заправленного антиоксидантом.

До сих пор говорилось о полимеризации при атмосферном давлении. Применение высоких давлений привело к новым результатам, позволяющим глубже проникнуть в механизм реакций.

Уже давно рядом авторов было показано, что переход к высоким давлениям резко ускоряет полимеризацию.

Некоторые соединения, обладающие при атмосферном давлении такой малой скоростью полимеризации, что ее можно считать равной нулю, сравнительно легко полимеризуется при высоких давлениях (Верещагин[28], Бриджмен[21]). Это легко понять в связи с тем, что полимеризация протекает с уменьшением объема. Поэтому равновесие должно смещаться в сторону полимеризации при повышении давлений аналогично известной реакции синтеза аммиака из азота и водорода.

Смещение равновесия объясняет результаты Бриджмена, полученные с масляным альдегидом, который легко полимеризуется под давлением и вновь деполимеризуется при его снятии.

Исследуя полимеризацию ряда веществ при разных давлениях и температурах, Тамман и Папе[180] наблюдали резкое

ускорение реакции. Однако они сами указывают, что применявшаяся ими методика была несовершенной. О скорости реакции они судили по падению давления, т. е. фактор, влияние которого они исследовали, непрерывно изменялся. Этим объясняются ошибочные значения ускорения полимеризации (до 10^5 раз при 6000 атм.).

Увеличение скорости полимеризации при высоких давлениях наблюдали и другие авторы[59,199]. Особенно интересна работа Верещагина, Деревицкой и Роговина[27], которые подробно исследовали свойства полученных ими полимеров.

Изучение кинетики полимеризации при высоких давлениях встречает ряд затруднений, среди которых следует отметить выделение теплоты сжатия в момент приложения внешнего давления. Это обстоятельство может сильно исказить результаты измерения, так как вызванное сжатием повышение температуры достигает иногда 10—15°. Мешающим фактором является теплота реакции, которая при больших скоростях полимеризации тоже вызывает повышение температуры.

Исследования Кобеко, Кувшинского и Семеновой[98,117] показали, что указанные затруднения устраняются проведением экспериментов при небольших скоростях полимеризации. Это легко достигается соответствующим подбором температур, при которых проводится опыт. Кроме того, начало отсчета кинетических данных следует производить после выравнивания температуры внутри реактора. (В случае хорошего теплоотвода выделенная теплота сжатия рассасывается примерно через 5—10 минут).

Скорость полимеризации определялась по уменьшению объема v реакционной среды с течением времени t и связанному с этим погружению плунжера. Применяя чувствительный индикатор измерения длины (чувствительность 0.005), можно было достаточно точно определить $v = f(t)$. Давление во все время опыта поддерживалось постоянным. Схема аппаратуры изображена на рис. 39.

Измерения производились следующим образом. Дважды перегнанный моностирол наливался во взвешенную свинцовую ампулу *4* дополна и закрывался латунным винтом *3* (рис. 40) так, чтобы избыток стирола сливался, после чего ампула

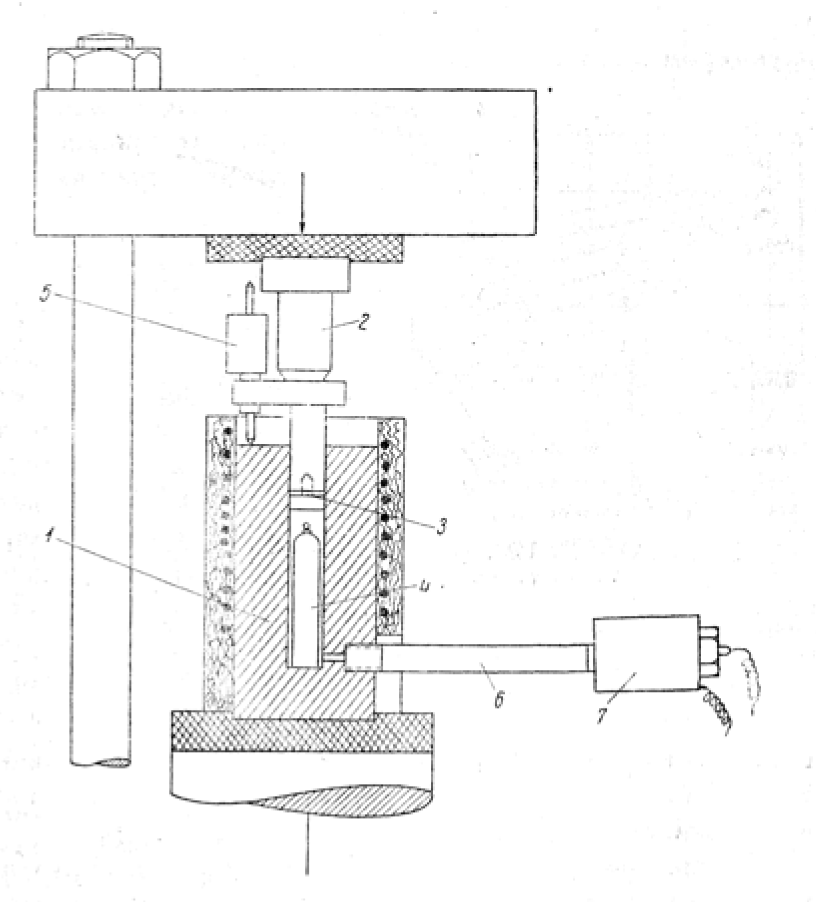


Рис. 39. Общий вид реактора.

вновь взвешивалась. Герметизация достигалась расплющиванием дробинки *2* винтом *3* в луженой латунной горловине *1*.

Ампула помещалась в стальной реактор *1* (рис. 39), заполненный передающей давление жидкостью (глицерином или керосином). Давление подавалось от гидравлического пресса

при помощи плунжера *2*, снабженного уплотняющим грибком *3* и резиновой прокладкой. Скорость полимеризации определялась по уменьшению объема ($\Delta v = f(t)$ при постоянно подерживавшемся давлении. Изменение объема регистрировалось индикатором измерения толщин *5*, скрепленным с плунжером *2* и телом реактора. Давление определялось ман-

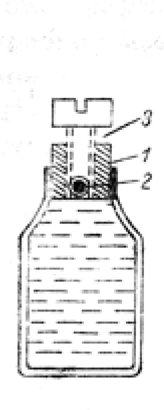


Рис. 40. Общий вид свинцовой ампулы.

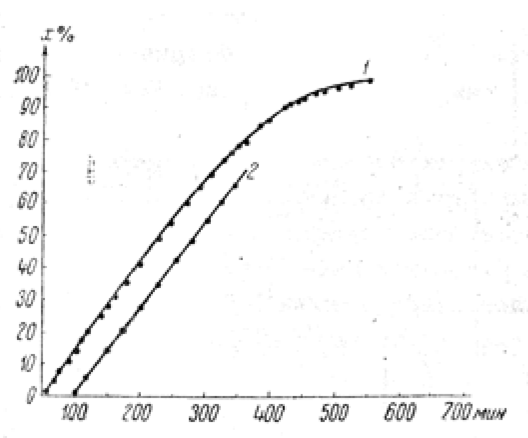


Рис. 41. Зависимость выхода полимера (x %) от времени полимеризации. (По Кобеко, Кувшинскому и Семеновой[96]).

Кривые: *1* — чистый стирол; кривая *2* — то же, с прибавлением гидрохинона в качестве ингибитора.

ганиновым манометром *7*, соединенным с реактором стальной трубкой *6*. Температура поддерживалась с точностью до 0.1° и измерялась термопарой.

Специальные опыты показали, что перегрева ампул из-за выделения теплоты реакции не происходит, если в час полимеризуется меньше 20% вещества. В этих условиях Δv прямо пропорционально выходу полимера.

Начальные участки кривых $\Delta v = f(t)$ оказались прямолинейными. Это позволяло определять константу скорости полимеризации непосредственно из их наклонов. Одна из полученных кривых приведена в качестве примера на рис. 41.

Были также проведены опыты с прибавлением ингибитора, введение которого смещало $\Delta v = f(t)$ вправо, не изменяя наклона кривой (кривая *2*). За время индукционного периода теплота сжатия полностью отводилась и, таким образом, выпадала из рассмотрения. Эти поверочные опыты подтвердили правильность экстраполяции прямолинейного участка при определении константы K. Как видно из рис. 41, $\Delta v = f(t)$ отвечает реакции нулевого порядка, что характерно для каталитических процессов.

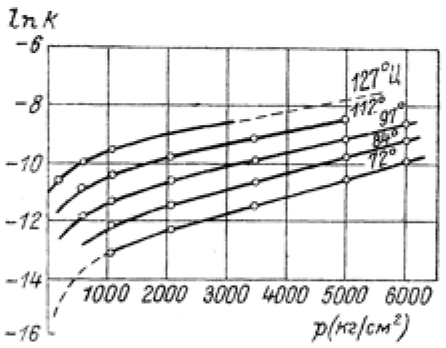


Рис. 42. Зависимость логарифма скорости полимеризации стирола от давления p при разных температурах (проставлены у кривых). (По Кобеко, Кувшинскому и Семеновой [98]).

Определение скорости полимеризации стирола при различных температурах и давлениях позволило установить следующие зависимости.

1. Начиная с 1000 атм., константа скорости полимеризации K при постоянной температуре экспоненциально зависит от давления p, причем наклоны прямых $\ln K = f(p)$ одинаковы при разных температурах. В интервале давлений от 1 до 1000 кг/см² зависимость $\ln K = f(p)$ является криволинейной (рис. 42).

2. $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для разных давлений выражается веером прямых (рис. 43), наклон которых уменьшается с увеличением давления. Таким образом повышение давления p вызывает уменьшение энергии активации u. Это понятно, так как p действует против сил отталкивания и этим облегчает сближение реагирующих молекул. При изменении давления от атмосферного до 6000 атм. u падает от 24.5 до 12.5 ккал/моль, т. е. примерно в два раза, при этом зависимость $u = f(p)$ выше $p = 1000$ кг/см² является линейной. Более крутой подъем $u = f(p)$ при меньших p, видимо, вызван заполнением свобод-

ного объема. Начиная же с 1000 кг/см², основной эффект следует связывать с деформацией электронных оболочек.

Как видно из рис. 44, полная усадка при полимеризации падает с увеличением давления и притом одновременно с изменением энергии активации u, что указывает на тесную связь между этими величинами.

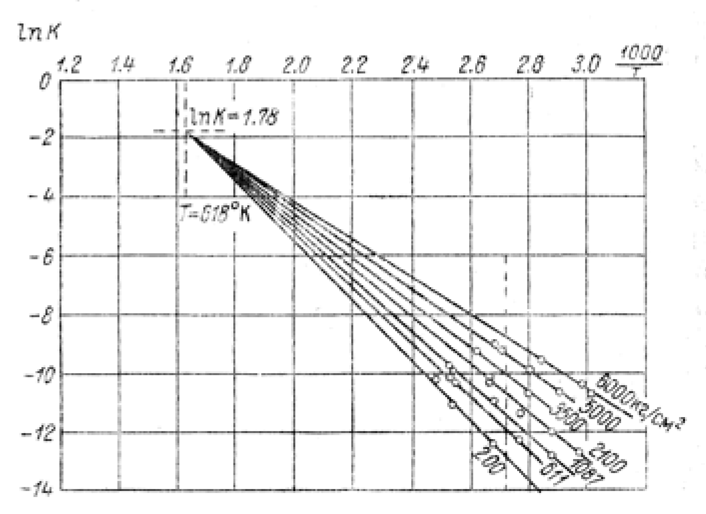


Рис. 43. Логарифмы константы скорости полимеризации $\ln K$ стирола как функции $\frac{1}{T}$ при разных давлениях (проставлены у прямых). (По Кобеко, Кувшинскому и Семеновой [98]).

3. Прямые $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ пересекаются в одной точке (618°K) (рис. 43). Это значит, что между логарифмом предэкспоненциального множителя A и энергией активации u существует линейная зависимость. Действительно, для точки пересечения $T_k = \text{const}$ можно написать

$$\ln K_{T_K} = \ln A - \frac{u}{T_K}; \text{ или } \ln A = \ln K_{T_K} + \frac{u}{T_K} = a + bu,$$

где a и b — константы, так как скорости полимеризации K_{T_K} при постоянной температуре T_K одинаковы для всех прямых.

Для стирола связь между A и u выражается уравнением $\lg A = 0.175 + 0.0008\ u$.

Недавно Котон, изучая кинетику полимеризации галоидопроизводных стирола при атмосферном давлении, тоже нашел линейную зависимость между логарифмом A и энергией активации этих соединений. Аналогичные результаты были получены и для ряда обычных бимолекулярных реакций другими авторами. Таким образом, можно считать, что логарифмическая зависимость между предэкспоненциальным множителем и энергией активации является общим законом кинетики химических реакций.

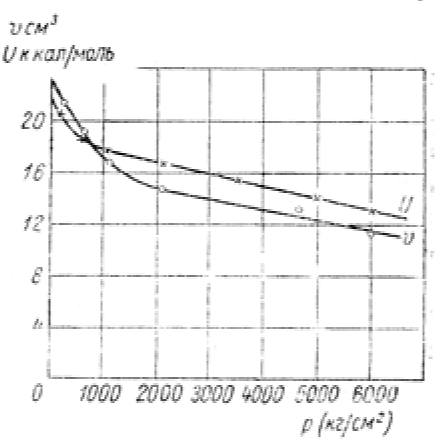


Рис. 44. Зависимость усадки w и энергии активации u полимеризации полистирола от давления p. (По Кобеко, Кувшинскому и Семеновой [98]).

Физический смысл подобного соотношения заключается в том, что энтропия перехода в промежуточное активное состояние (см. „Дополнение 2") линейно зависит от энергии активации. Действительно, константу скорости реакции можно представить в виде

$$K = \nu_0 e^{\frac{-(u_0 - TS)}{RT}} = \nu_0\ e^{\frac{S}{R}} e^{\frac{-u_0}{RT}},$$

где $u_0 - TS$ представляет собой свободную энергию промежуточного активного состояния (см. „Дополнение 2"), а ν_0 — частоту собственных колебаний молекул, равную по порядку величине $5 \cdot 10^{13}$ кол/сек.

Таким образом предэкспоненциальный множитель A является сложной величиной и представляет собой произведение $A = \nu_0 e^{\frac{S}{R}}$. В левой части выражения $\ln A = a + bu$, рав-

ной $\ln v_0 + \frac{S}{R} = a + bu$, переменной может быть только S. Поэтому уравнение можно переписать в виде

$$S = a^1 + b^1 u,$$

т. е. S является линейной функцией u.

Интересно, что соотношение $\ln A = a + bu$ соблюдается и для ряда физических явлений. Так, например, Журков и Рыскин нашли его для температурного хода диффузии в полимерах. Аналогичные результаты были получены при исследовании зависимости электропроводности полупроводников от температуры.

Таким образом экспоненциальная зависимость между предэкспоненциальным множителем и показателем степени в уравнениях типа $W = Ae^{-\frac{u}{RT}}$ является общим законом для процессов, протекание которых регулируется вероятностью преодоления потенциальных барьеров.

4. Молекулярный вес M полученных полимеров не зависит от давления и всецело определяется температурой. Рис. 45 иллюстрирует зависимость $M = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для полистирола по данным, полученным различными авторами. Как видно из рис. 45, результаты наших опытов при высоких давлениях укладываются в общую прямолинейную зависимость. Это указывает на то, что средняя степень полимеризации в данных условиях определяется только температурой и не зависит от числа центров. Действительно, повышение давления резко увеличивает скорость реакции, т. е. v_0. Однако это не сказывается на значении молекулярного веса. Поэтому уменьшение P от температуры следует приписать изменению соотношения $\frac{u_b}{u_0}$. Видимо, количество активных центров в данном случае было недостаточно, чтобы повлиять на величину макромолекул.

Как уже указывалось, давление не только ускоряет реакции, протекающие в обычных условиях, но может также сме-

щать химическое равновесие в сторону развития обратной реакции. Подобная инверсия становится выгодной, если обратная реакция сопровождается уменьшением объема. Этим

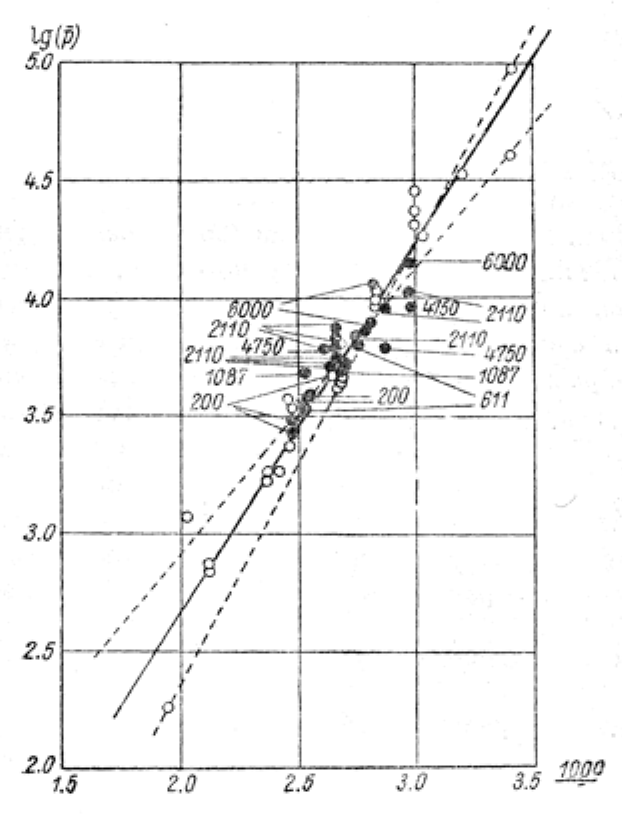


Рис. 45. **Зависимость степени полимеризации стирола от обратной абсолютной температуры для образцов, полученных в разных условиях.** (По Кобеко, Кувшинскому и Семеновой [98]).

Белые кружки отвечают атмосферному давлению; у черных — проставлены давления (в атм.), при которых производилась полимеризация.

обстоятельством воспользовался Бреслер[14—18] в своих интересных опытах по решению извечной задачи химиков — синтеза белков.

Белки представляют собой высокомолекулярные соединения, в которых различные остатки аминокислот соединены друг с другом так называемой пептидной связью NH—CO по типу

$$\cdots \diagup \underset{}{\overset{R}{\overset{|}{CH}}} \diagdown CO\cdot NH \diagup \overset{R_2}{\overset{|}{CH}} \diagdown CONH \diagup \overset{R_3}{\overset{|}{CH}} \diagdown CO\cdot NH \diagup \text{ и т. д.,}$$

где R_1, R_2, R_3 и т. д. — различные радикалы, которыми отличаются друг от друга аминокислоты.

Измерения энергии и энтропии образования пептидной связи и соответствующие расчеты показали, что эта связь неустойчива по отношению к гидролизу. Ее распад дает выигрыш в свободной энергии в 3000—5000 кал/моль, т. е. химическое равновесие в системе белок—вода сдвинуто далеко в область гидролиза. Поэтому вполне естественно, что попытки добиться синтеза пептидных связей в обычных условиях заканчивались неудачей. Для того чтобы обратить реакцию, необходимо изменить энергетику процесса.

В данном случае давление играет следующую роль. Гидролиз белка, т. е. распад по связи CO—NH с образованием отдельных фрагментов аминокислот типа $NH_2CH\begin{smallmatrix}\diagup R \\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$, сопровождается увеличением объема порядка 10 мл/моль. Таким образом при синтезе должно произойти подобное же уменьшение объема v.

В ходе реакции поликонденсации при 10 000 атм. внешнее давление совершает работу $(\Delta Q = p\Delta v)$ порядка нескольких тысяч калорий на моль пептидных связей. Вызванная этим убыль свободной энергии компенсирует ее увеличение, вызванное образованием пептидной связи в водных растворах.

Опыты полностью подтвердили эти соображения. Эксперименты Бреслера и его сотрудников[14—18] проводились следующим образом. В открытом реакторе белок гидролизовался при помощи водного раствора одного из ферментов, например трипсина. О ходе реакции можно было судить по

изменению молекулярного веса и падению вязкости раствора, а также по увеличению количества свободных аминогрупп. По окончании процесса гидролиза, не изменяя состава содержимого в растворе, подавалось внешнее давление (обычно около 10 000 атм), которое и поддерживалось в течение нескольких часов. Изучение полученного продукта показало, что под давлением происходил ресинтез из продуктов его распада с восстановлением прежних значений молекулярного веса и вязкости.

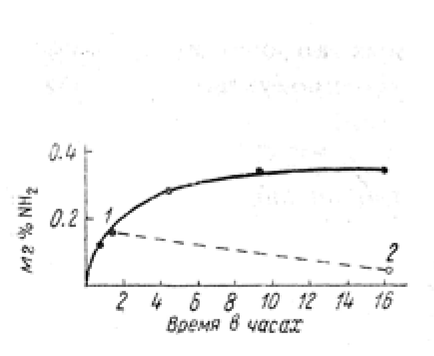


Рис. 46. Ресинтез желатины. (По Бреслеру[14]).

Сплошная кривая отвечает протеканию гидролиза контрольного образца. В точке *1*, соответствующей двум часам гидролиза, было подано давление, которое поддерживалось в течение 15 часов. Содержание свободных аминогрупп ресинтезированного при этом продукта оказалось близким к исходному (точка *2*).

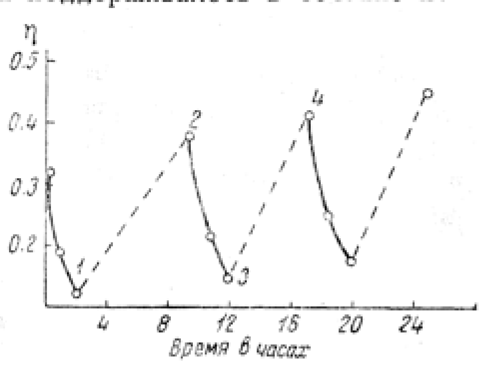


Рис. 47. Гидролиз и ресинтез желатины последовательно друг за другом. (По Бреслеру[14]).

В точке *1* гидролиз был прекращен и приложено давление, при котором раствор выдерживался в течение 8 часов. Вязкость ресинтезированного при этом продукта возвратилась к прежней величине $\eta = 0.4$ (точка *2*). Затем снова проводился гидролиз (точка *3*) с последующим ресинтезом (точка *4*), и т. д.

Рис. 46 иллюстрирует результаты одного из опытов Бреслера. В данном случае изменение молекулярного веса определялось по концентрации конечных групп (аминоазота).

Интересно отметить, что деполимеризацию и ресинтез можно проводить последовательно много раз (рис. 47).

В согласии с теорией, степень воссоединения продуктов гидролиза в белок зависит от величины приложенного давления. Иллюстрацией служит рис. 48.

В заключение рассмотрения работ Бреслера и его сотрудников по ресинтезу можно поставить следующий вопрос: создается ли при обратной поликонденсации тот же самый белок или образуется некоторый полимер совершенно иного строения?

Природный белок содержит около тысячи мономерных звеньев, состоящих из 30 различных по составу остатков аминокислот. В процессе ресинтеза продукты гидролиза,

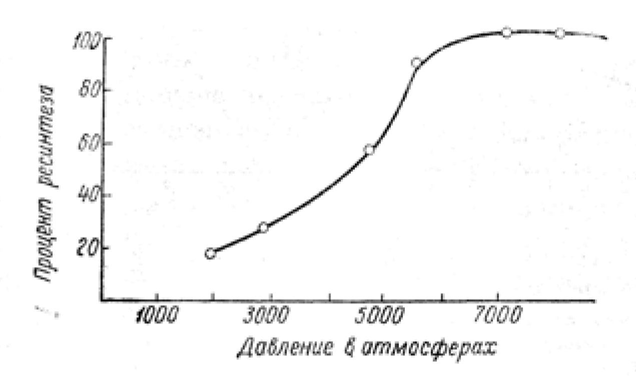


Рис. 48. Зависимость глубины ресинтеза желатины от приложенного давления. (По Бреслеру [14]).

отвечающие разным аминокислотам, должны соединяться чисто статистически. Поэтому их взаимное расположение в продукте конденсации может сильно отличаться от первоначального.

Изучение функции распределения молекулярных весов $m_P = f(P)$ исходных и ресинтезированных белков показало, что природные белки монодисперсны, т. е. обладают узким максимумом кривой $m_P = f(P)$. Опыты, проведенные при помощи ультрацентрифуги, обнаружили, что в этом отношении ресинтезированный белок подобен исходному. Могло быть и обратное; при большей полидисперсности одинаковыми были бы только средние значения степени полимеризации.

Но особенно убедительными опытами, доказавшими глубокое сходство природы и строения исходного и ресинтезированного белка, явились биологические исследования.

Универсальным и в высокой степени специфичным свойством белков является их антигенность. Под этим термином подразумевается, что при введении белков в организм высших животных они способны вызвать образование в кровяной сыворотке особых антител. Подобные антитела соединяются с введенным белком и осаждают его (в этом и заключается одна из реакций иммунитета). Антигенная специфичность так высока, что с помощью иммунологического метода можно отличать друг от друга не только белки разных видов животных и растений, но и индивидуальные белки одного и того же организма. Антигенность является биологическим свойством, тесно связанным с эволюцией организмов и образующихся в них белковых веществ. Опыты с различными белками показали, что соответствующие продукты ресинтеза дают те же самые иммунологические реакции, что и исходные материалы. Это с несомненностью подтвердило общность их строения.

Другим высокоспецифичным свойством природных белков является их способность служить ферментами, т. е. катализировать определенные химические реакции. Оказалось, что и в этом случае продукты ресинтеза ферментов обладали специфичностью исходного белка.

Работы Бреслера и его сотрудников (Гликиной, Самсонова, Селезневой, Финогенова[14—18]) интересны не только с точки зрения понимания процессов поликонденсации. Полученные ими результаты приближают нас к раскрытию одной из самых сокровенных тайн природы — механизма образования белковых веществ, послуживших основой зарождения жизни на земле. Вместе с тем приведенные опыты указывают на то, что задача создания белка несколько проще, чем это можно было бы думать, исходя из сложности его строения.

Макромолекулу белка Бреслер очень образно сравнивает с книгой. Как книга в один печатный лист содержит 40 000 знаков, набранных из 30 различных букв алфавита, так и макромолекула белка состоит примерно из 40 000 остатков аминокислот. Подобно тому как при наборе текста одни буквы встречаются чаще, а другие реже, так и в случае белка одни аминокислоты встречаются часто, другие же крайне редко. Однако как те, так и другие необходимы для данного содержания книги или данного сорта белка. Бреслер задает вопрос: так же ли важна для свойств белка определенная последовательность в расположении разных аминокислот, как определенное сочетание букв необходимо для получения осмысленного текста? Мы полагаем, что своими опытами Бреслер доказал несущественность этой последовательности, во всяком случае для ряда важных свойств (иммунитет, ферментативные свойства). Действительно невероятно, чтобы при статистическом процессе соединения молекул в ходе поликонденсации они связывались бы в каком-то строго определенном порядке.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Процессы кристаллизации полимеров[32, 136] и жидкостей имеют много общего. Они изучаются одними и теми же методами и характеризуются аналогичными закономерностями. Как видно из рис. 49, ход кривых скорости кристаллизации (ССК) каучука, снятых по изменению объема в зависимости от времени выдержки при разных температурах, подобен ходу соответствующих кривых простых жидкостей (рис. 10).

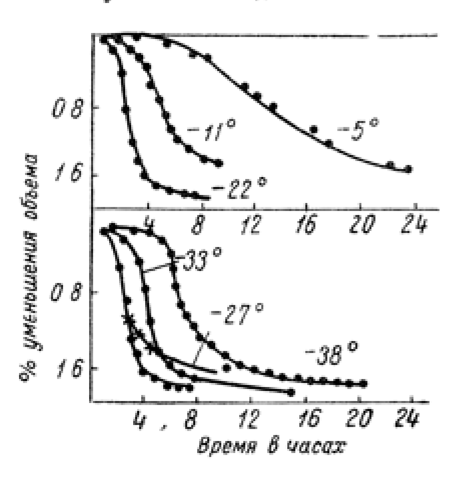


Рис. 49. Скорость кристаллизации каучука при разных температурах (проставлены у кривых), измеренная по изменению объема. (По Вуду[32]).

При переохлаждении ССК вначале тоже увеличивается, достигает максимума и затем падает благодаря уменьшению подвижности цепей или увеличению времени релаксации, как это изображено на рис. 50.

В отличие от жидкостей кристаллизация полимеров осложняется большой длиной цепей, а также перепутанностью

макромолекул, препятствующей полной ориентации всех звеньев или кристаллизации всей массы полимера. Поэтому в случае полимеров обычно закристаллизовывается не больше 40—60% всего количества их даже при оптимальной температуре кристаллизации.

Согласно рентгенографическим данным, протяженность ориентированных областей или кристаллов значительно меньше длины макроцепей. Так, например, длина полностью вытянутой цепи обычного высокомолекулярного вещества колеблется в пределах 10 000—100 000 Å, в то время как величина кристаллов в полимерах не превышает нескольких сотен ангстрем.

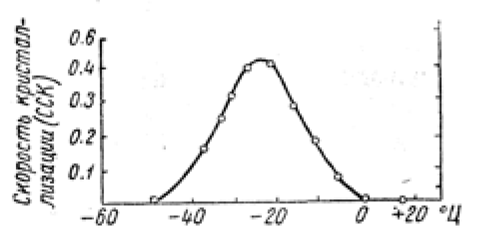


Рис. 50. Температурная зависимость скорости кристаллизации каучука. (По Вуду [32]).

Благодаря перепутанности полимерных цепей и их искривленной форме кристаллиты могут образоваться только в местах ориентации отдельных участков различных соседних макромолекул. Длинные цепи не могут полностью вытянуться при кристаллизации. Для этого потребовалась бы огромная работа против сил теплового движения.

Эти особенности строения отсутствуют у низкомолекулярных жидкостей. Их небольшие молекулы могут присоединяться к кристаллизационным центрам и свободно на них наслаиваться, что приводит к полному исчезновению аморфной фазы. В полимерах же, вследствие указанных ограничений, кристаллитные образования, или ориентированные области, отделены друг от друга большими участками неориентированных частей макроцепей.

На основании всего изложенного кристаллизованный полимер можно охарактеризовать следующим образом.

Изогнутые и перепутанные полимерные цепи в небольших участках образуют ориентированные области. При этом

каждая длинная макромолекула на своем протяжении входит в состав кристаллитов, образованных с частями других соседних полимерных цепей. Число таких участков для каждой макромолекулы зависит от ее размеров.

Таким образом кристаллиты схватывают, подобно обручам, отдельные части различных макромолекул, так что все цепи в том или другом месте соединяются друг с другом. Схематически это изображено на рис. 51.

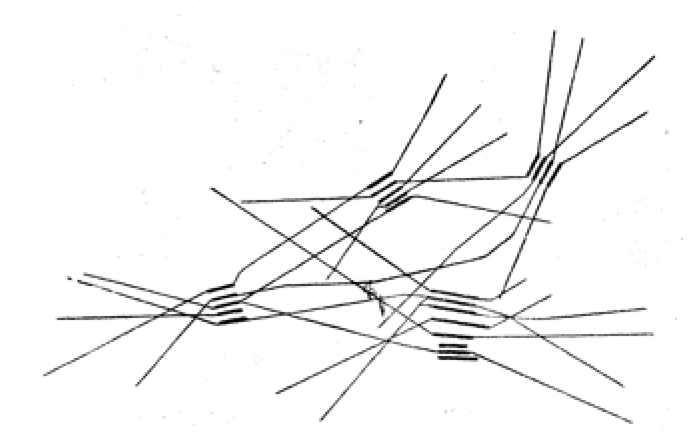


Рис. 51. Схематическое изображение кристаллитов в полимерах.

Факторы, приводящие к ограничению взаимной перегруппировки, замедляют и даже прекращают кристаллизацию. Так, например, вулканизация каучука, вызывающая сшивание молекул серными мостиками с образованием пространственного полимера, уменьшает скорость кристаллизации даже при малых содержаниях серы, как это изображено на рис. 52. При более же глубокой вулканизации (свыше 10% S) кристаллизация полностью прекращается.

Вообще кристаллизация наблюдается только у линейных или обладающих слабо выраженной сетчатой структурой полимеров. Высокомолекулярные же соединения с развитой пространственной структурой типа бакелита, эбонита, эскапона совершенно не кристаллизуются.

Большая длина макромолекул обусловливает еще одну особенность процессов кристаллизации, которая не наблюдается у простых жидкостей.

Приложение внешней силы вызывает развертывание цепей и выпрямление их в направлении растяжения. При этом увеличивается поверхность соприкосновения и улучшается взаимная ориентация линейных макромолекул, благо-

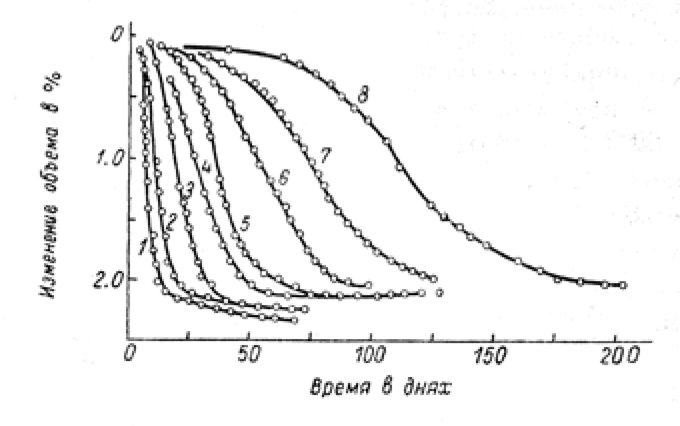


Рис. 52. Скорость кристаллизации резины в зависимости от содержания серы. (По Вуду [32]).

Кривые: *1* — отвечает содержанию серы 0.1%; *2* — 0.2%; *3* — 0.3%; *4* — 0.35%; *5* — 0.4%; *6* — 0.43%; *7* — 0.46%; *8* — 0.5% серы.

даря чему повышается не только скорость кристаллизации, но и температура плавления T_s.

Например, T_s натурального каучука равна +5° Ц. Однако при растяжении при комнатной температуре в нем появляются кристаллитные области, число которых возрастает с увеличением удлинения (свыше 200%). Это ясно видно на рентгенограммах растянутого каучука (рис. 53). Подобное явление обратимо, т. е. при снятии нагрузки тепловое движение вызывает дезориентацию макромолекул с одновременным сокращением длины образца. Температура кристаллизации тем выше, чем больше приложенное извне усилие и вызванное им удлинение.

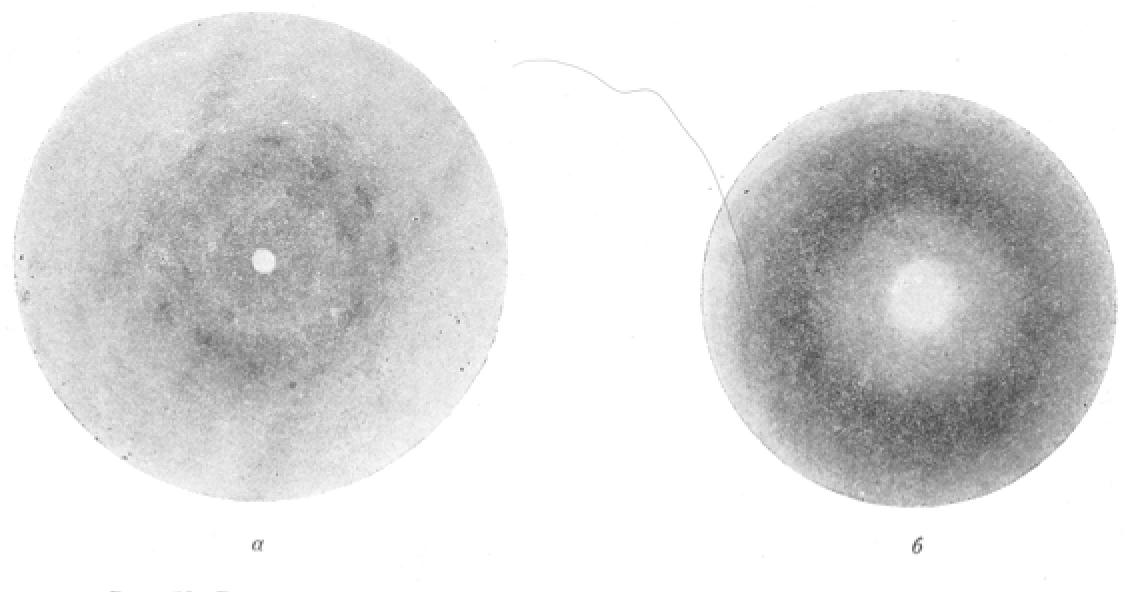


Рис. 53. Рентгенограммы ориентированного (*а*) при растяжении и неориентированного (*б*) каучука.

Если ориентированный полимер охладить ниже T_g, то образовавшиеся кристаллитные области и вытянутая форма сохраняются после снятия внешнего напряжения. При нагревании полимер вновь сокращается с одновременным исчезновением кристаллической структуры. Рис. 54 и 55 иллюстрируют релаксацию нагретого каучука, предварительно растянутого и в таком состоянии охлажденного. Соответствующие фотографии приведены на рис. 56.

Для получения ориентированных пластмасс их нагревают выше T_g, растягивают и затем быстро охлаждают. Так, например, получают стирофлекс или ориентированные ленты полистирола.

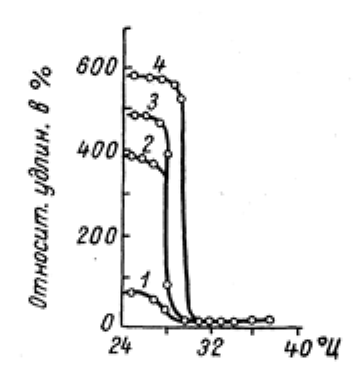


Рис. 55. Релаксация при нагревании предварительно растянутого и закаленного при низких температурах в растянутом состоянии каучука. (По Мейеру[143]).

Кривые: 1 отвечает предварительному растяжению до 440%; 2 — до 510%; 3 — 575% 4 — 640%.

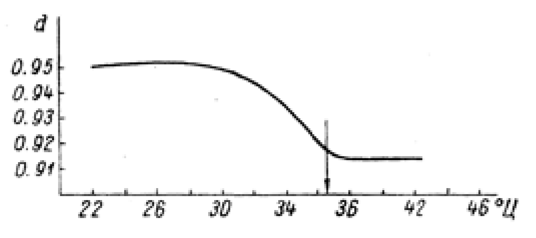


Рис. 54. Релаксация при нагревании предварительно ориентированного и замороженного каучука. (По Кацу[87]).

Стрелкой отмечена температура исчезновения ориентационного эффекта на рентгенограммах. По оси ординат отложен удельный вес.

Кристаллические полимеры обладают значительной жесткостью и по своему внешнему виду похожи на твердые тела. Однако при больших нагрузках они текут с одновременной переориентацией кристаллитов в направлении приложенного напряжения. Подобный процесс называется холодным течением. Он становится возможным в области выше температуры размягчения T_g аморфной фазы полимера и широко применяется при изготовлении ориентированных

искусственных волокон. С этой целью получающееся при продавливании через узкие отверстия волокно подвергается дополнительной вытяжке при намотке. Нагревание и набухание облегчают текучесть материала.

Механизм холодного течения полимеров достаточно сложен.

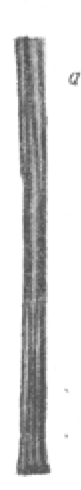
Под действием приложенной нагрузки цепочки макромолекул вытягиваются и взаимно ориентируются в направлении растяжения. Вместе с тем они скользят друг по другу благодаря пластическому течению аморфных прослоек. Таким образом упругое растяжение сопровождается пластической деформацией.

Вытягивание и ориентировка макромолекул повышает их жесткость и увеличивает коэффициент трения в направлении течения (за счет большой поверхности соприкосновения ориентированных и перекристаллизовавшихся вдоль цепи участков). Поэтому пластическая деформация развивается в основном за счет тех частей образца, которые еще не успели ориентироваться, что приводит к равномерной ориентации всего волокна [78, 79, 81, 148].

Рост жесткости в процессе течения ясно виден при вытягивании нитей из политена и сарана. При этом наблюдается интересное явление, резко отличающее характер течения полимеров и низкомолекулярных веществ.

Пластическая деформация обычных твердых тел всегда сопровождается образованием участка с меньшим сечением, так называемой „шейки". Благодаря большому удельному напряжению в шейке дальнейшая пластическая деформация развивается в основном в этом участке вплоть до разрыва образца. (Текучесть шейки и толстой части образца одинаковы).

В случае же растяжения полимера процесс протекает по-иному. Здесь вначале тоже образуется шейка, но развитие ее быстро прекращается и течение продолжается за счет более толстых участков. В них в свою очередь возникают перехваты, но они также перестают деформироваться по мере уменьшения своего сечения.



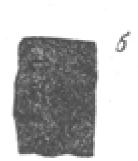


Рис. 56. Каучук, замороженный в растянутом состоянии (*а*); на снимке видна волокнистая структура образца. Тот же каучук, релаксировавший в результате нагревания (*б*).

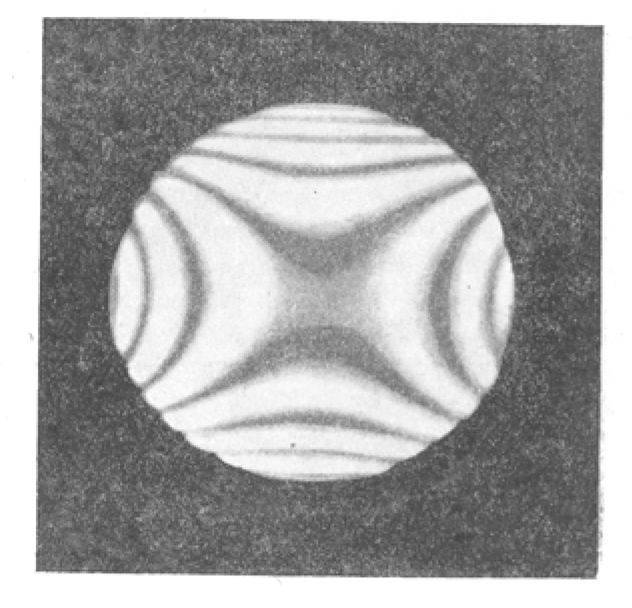


Рис. 57. Политен, ориентированный при холодной вытяжке. (По Брайянту [22]).

Снимок сделан в поляризованном свете

Таким образом в результате пластической деформации при одностороннем растяжении полимера автоматически происходят рост жесткости вытянутых, ориентированных частей волокна и выравнивание средней толщины образца вследствие большей текучести толстых менее ориентированных участков.

На рис. 57 изображен снимок в поляризованном свете политена, ориентированного при холодном течении.

Продавливание полиамидов и вискозы через узкие отверстия с дополнительной вытяжкой образующегося волокна тоже сопровождается значительной пластической деформацией с одновременной переориентацией кристаллитов в направлении растягивающих усилий. Прогреванием полученных нитей можно снять упругую часть деформации и таким образом получить стабильное высокоориентированное волокно.*

Перекристаллизация с ориентацией осей кристаллов вдоль направления растяжения наблюдается и у простых веществ. Так, протяжка вольфрамовых проволок вызывает образование кристаллов, ориентированных вдоль проволоки, но не сопровождается их упрочнением (стр. 130).

При всестороннем давлении у полимеров, так же как и у простых веществ, повышается температура плавления T_s (рис. 58 и 59).

Растительные волокна (целлюлоза), шерсть и волосы животных (белковые макромолекулы) тоже представляют собой высокоориентированные вдоль волокна образования, отделенные друг от друга аморфной прослойкой. Ориентация подобных веществ осуществляется уже в самом процессе роста. Причина этого явления не ясна. Возможно, здесь имеется аналогия с прорастанием кристаллов из отдельных зародышевых центров, которые строго задают направление дальнейших наслоений. Так, например, происходит быстрый

* Метод одностороннего продавливания формующейся массы применяется пауком при прядении паутины и гусеницей шелкопряда при прядении шелкового волокна.

рост длинных кристаллических игл в некоторых переохлажденных жидкостях. Такова же, вероятно, природа образования асбеста, являющегося неорганическим прототипом растительных и животных волокон. Однако, в отличие от неорганических кристаллов с нитяной структурой, у высокомолекулярных веществ образуются лишь некоторые ориентированные участки на гораздо более длинных макроцепях. Остальные части полимерных цепочек дезориентированы относительно друг друга. Это обусловливает глубокий аморфный фон на фотоснимках полимеров даже с ярко выраженной ориентацией. В качестве примера на рис. 60 и 61 приведены рентгенограммы хлопка и шелка.

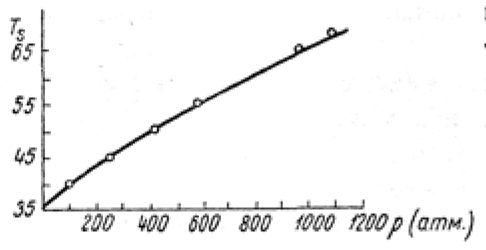


Рис. 58. Зависимость температуры плавления T_s каучука от давления p. (По Вуду, Беккедалу и Джибсону [33]).

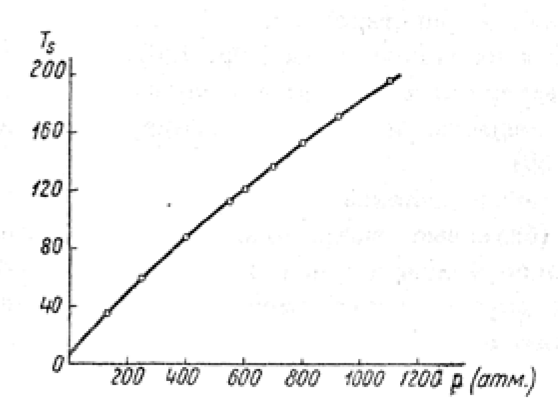


Рис. 59. Зависимость температуры плавления T_s нитробензола от давления p. (По Бриджмену [21]).

Отсутствие интерференций дальних порядков, отвечающих появлению новых расстояний у кристаллической формы по сравнению с аморфной, поставило под сомнение само

Рис. 60. Рентгенограмма волокон хлопка.

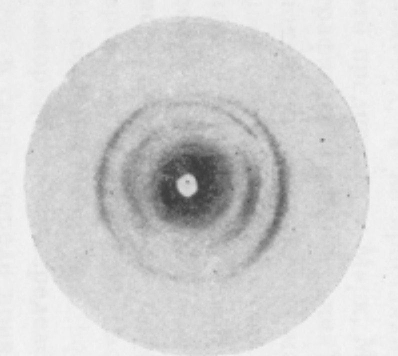
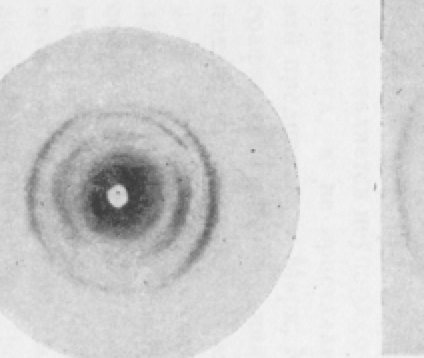



Рис. 61. Рентгенограмма волокна шелка.

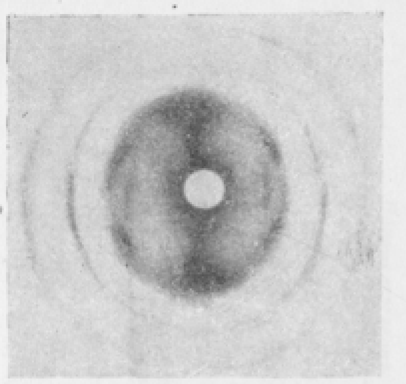
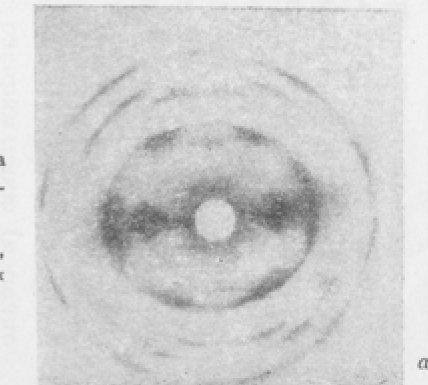
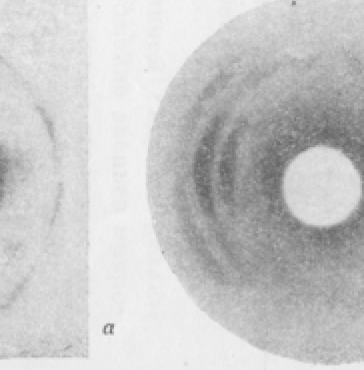


Рис. 63. Рентгенограмма волокна индийской конопли рами. (По Елинеку, Каргину и Михайлову [79, 148]).



а



б

Рис. 62. Рентгенограмма волокон гидрата целлюлозы. (По Елинеку, Каргину и Михайлову [79, 148]).

а — ориентированного путем растяжения; б — то же, после релаксации при нагревании его в растворах едкого натра и серной кислоты.

понятие кристалличности некоторых полимеров. Особенно много споров вызвал вопрос о строении целлюлозы и ее производных. Наиболее подробно этот вопрос был изучен в работах Каргина и его учеников [78—80, 148, 129].

Исследуя рентгенограммы ориентированного растяжением гидрата целлюлозы, они показали, что прогрев подобного волокна в растворе NaOH вызывает релаксацию с рассасыванием ориентации (рис. 62 и 63).

Таким образом устойчивым состоянием гидрата целлюлозы является неупорядоченное расположение звеньев макромолекул, а не кристаллическое мицеллярное строение, как это предполагали Марк, Мейер [143] и другие ученые. Рентгенографические исследования Каргина, Михайлова и Еллинека [79, 148] показали, что основная масса звеньев макромолекул гидрата целлюлозы расположена в беспорядке относительно друг друга, т. е. в основном гидрат целлюлозы представляет собой аморфную систему и только небольшие участки цепей могут образовывать ориентированные области с большим временем релаксации. Растяжение таких волокон происходит за счет постепенного диффузионного перемещения вначале беспорядочно распределенных звеньев полимерной цепи. Это в свою очередь приводит к ее распрямлению (конечно неполному) с одновременной ориентацией отдельных участков по отношению друг к другу.

Исследования Каргина, Козлова и их школы [78—80, 129, 148] в особенности данные электронографического анализа, равно как и рентгенограммы волокон с одновременным их вращением вдоль направления лучей, подтвердили представления о квазикристаллической природе этих веществ. Сравнение рентгенограмм ориентированного образца с неориентированным показало отсутствие новых интерференций в первом случае по отношению ко второму.

Каргин считает полностью установленным, что резкая картина почти точечных интерференций, появляющаяся на рентгенограмме высокоориентированного гидратцеллюлозного волокна, не связана (как это наблюдается у кристал-

лизующихся полимеров типа политена, каучука и др.) с фазовым переходом целлюлозы в кристаллическое состояние. Ориентированная вискоза представляет собой неравновесную, но практически устойчивую систему с очень большими периодами релаксации. Натуральное целлюлозное волокно отличается от гидратцеллюлозного только иной конфигурацией цепи.

Ориентации этих волокон способствует сильная водородная связь, действующая между ОН соседних макромолекул.

Как показали опыты Никитина[156] по изучению инфракрасных спектров, в природной целлюлозе практически все гидроксилы связаны водородной связью. Эллис и Бас[205], применяя поляризованное инфракрасное излучение, нашли, что в волокнах индийской конопли (рами) имеются гидроксилы, ориентированные определенным образом относительно оси волокна. Это говорит о том, что в природной целлюлозе существуют области очень высокой симметрии. Примером ориентирующего действия водородной связи, кроме целлюлозы, служат также полиамиды, полиэфиры и другие полимеры с сильно выраженной кристаллизационной способностью. Как было показано (стр. 54), упорядочивающее действие водородной связи проявляется даже у мономерных веществ (спиртов), образующих ассоциированные цепочки.

Благодаря перепутанности цепей в полимерах имеются лучше и хуже сформированные кристаллы или хорошо и слабо упорядоченные области. Это в свою очередь вызывает наличие кристаллитов с разной энтропией плавления и различной энергией связи. Таким образом в полимере может существовать набор кристаллитов, обладающих разной температурой плавления. При более высокой температуре образуются кристаллиты, имеющие возможность лучше оформиться. Дальнейшее охлаждение вызывает ориентацию областей с более размытой кристаллической структурой и т. д.

В связи с этим плавление закристаллизованного полимера происходит путем постепенного уменьшения числа кристаллитов. Чем выше температура, при которой образовался

данный кристаллит, тем больше и его температура плавления (рис. 64).

Влияние строения полимеров на способность кристаллизации подчиняется тем же закономерностям, что и в случае простых аморфных веществ, а именно: чем проще химическая структура вещества, тем легче оно кристаллизуется.

Увеличение сил взаимодействия также способствует кристаллизации.

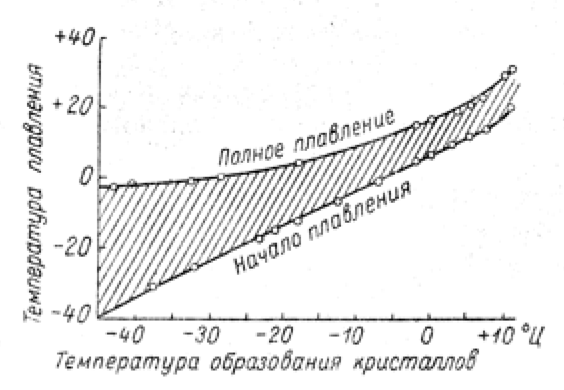


Рис. 64. Зависимость температуры плавления $T_в$ кристаллов каучука от температуры, при которой они сформировались (выкристаллизовались). [32]

Простые по строению, линейные полимеры тефлон

```
       F  F  F  F
       |  |  |  |
. . . —C—C—C—C— . . .
       |  |  |  |
       F  F  F  F
```

и политен

```
       H  H  H  H
       |  |  |  |
. . . —C—C—C—C— . . .
       |  |  |  |
       H  H  H  H
```

представляют собой хорошо закристаллизованные полимеры. Введение более сложных радикалов, уменьшающих коорди-

национное число макромолекул, например переход к полиизобутилену

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & H & & & & H \\
H & & H\cdot C\cdot H & & H & & H\cdot C\cdot H \\
| & & | & & | & & | \\
\ldots-C & - & C & - & C & - & C-\ldots, \\
| & & | & & | & & | \\
H & & H\cdot C\cdot H & & H & & H\cdot C-H \\
 & & H & & & & H
\end{array}
$$

приводит к некристаллизирующемуся в обычных условиях продукту, который способен кристаллизоваться только при растяжении.

Еще менее симметричные полистирол и эфиры метакриловой кислоты не кристаллизуются даже в этих условиях, хотя наличие двойного лучепреломления в растянутых образцах свидетельствует об ориентации цепей этих полимеров.

$$
\ldots-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\ldots
$$

Полистирол

$$
\ldots-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{O=COCH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{O=COCH_3}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{O=COCH_3}{\underset{|}{C}}}}-\ldots
$$

Полиметилметакрилат

В качестве иллюстрации уменьшения кристаллизационной способности в результате усложнения строения можно привести еще один пример. Натуральный каучук состоит из изопреновых молекул

$$
\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{3}{CH}=\underset{4}{CH_2},
$$

соединенных друг с другом по четвертому и первому атомам углерода (связь по 1:4)

```
             CH3                        CH3                       CH3
              |                          |                         |
···—CH2—C=CH—CH2—CH2—C=CH—CH2—CH2—C=CH—CH2—···
     1    2   3    4     1    2   3    4
```

Этот линейный, симметрично построенный полимер кристаллизуется при растяжении и длительном охлаждении. Подобным же образом ведет себя (тоже симметричный) полихлоропрен, в котором радикалы CH_3 заменены на Cl

```
         Cl                    Cl                    Cl
          |                     |                     |
···—CH2—C=CH—CH2—CH2—C=CH—CH2—CH2—C=CH—CH2—···
```

Вместе с тем их аналог, натрийбутадиеновый каучук, не кристаллизуется. Это вызвано тем, что он представляет собой смесь бутадиеновых радикалов, связанных как в положении 1:4, так и в 1:2. К тому же его полимерные цепи частично разветвлены

```
                                                                   ⋮
                                                                   |
                                                   CH2—CH2—CH—CH=CH2
                                                  /
                                                 CH—CH2—CH=CH—CH2—···
     1     2     3     4     1     2                /
···—CH2—CH=CH—CH2—CH2—CH—CH2—CH—CH2—CH
                                   |           |          |
                                 CH(3)        CH         CH2—CH—CH2—CH=CH—CH2···
                                   ||          ||               |
                                 CH2(4)       CH2        CH2=CH
```

Химическое строение оказывает также большое влияние на температуру плавления кристаллов в полимерах: оно определяется прочностью межмолекулярного сцепления соседних макромолекул друг с другом. В этом отношении важную роль играют химические группы с большой энергией взаимодействия: гидроксилы, ароматические радикалы вроде бензольных, нафталинных и т. п. Последние взаимодействуют друг с другом всегда по плоскости кольца. Поэтому проч-

ность связи между ними велика и равна, грубо говоря, сумме энергии связи равного числа радикалов CH или CH_2. Введение подобных соединений в основную цепь мономера*

Таблица 4[195]

Повторяющее звено	Температура плавления (в ° Ц)
$[—CO—C_6H_4—C_6H_4—CO(CH_2)_2O—]_n$	346
$[—CO(CH_2)_{12}CO(CH_2)_2O—]_n$	87
$[—CO—C_6H_4—C_6H_4—CO.O(CH_2)_6O—]_n$	214
$[—CO(CH_2)_{12}—CO.O(CH_2)_6.O—]_n$	76
$[—CO—C_6H_4—CO.O(CH_2)_2O—]_n$	256
$[—CO(CH_2)_6CO.O(CH_2)_2O—]_n$	61—64
$[—CO.CH_2—C_6H_4—CH_2CO.OCH_2—C_6H_4—CH_2.O]_n$	146
$—CO—(CH_2)_8—CO.O\cdot(CH_2)_8O—]_n$	70

резко повышает температуру плавления кристаллов полимера. Это ясно видно из табл. 4.

Возрастание числа углеводородных звеньев по отношению к радикалам с большой энергией связи, т. е. уменьшение

* Ответвление кольчатого радикала тоже повышает энергию взаимодействия и проявляется в увеличении температуры размягчения T_g. Однако нарушение симметрии уменьшает плотность упаковки и препятствует кристаллизации, как это наблюдается у полистирола $—CH_2—CH(C_6H_5)—CH_2—CH(C_6H_5)—$.

концентрации последних в цепи полимера, приводит к снижению температуры плавления. Это показано на рис. 65, на котором репером служит политен, состоящий только из повторяющихся групп CH_2.

Непонятным исключением являются полиэфиры, повышающие температуру плавления при замене полярного радикала O на CH_2, несмотря на большую энергию связи O по сравнению с CH_2—CH_2.

Хилл и Уокер[195] объясняют эту аномалию снижением потенциального барьера, ограничивающего свободу вращения у C—C-связи, на что указывают также Гут, Джемс и Марк[47]. Снижение барьера способствует дезориентирующему действию теплового движения. Образующиеся кристаллиты получаются менее совершенными. Они легко дезориентируются и плавятся. У некоторых же полиэфиров кристаллизация отсутствует полностью.

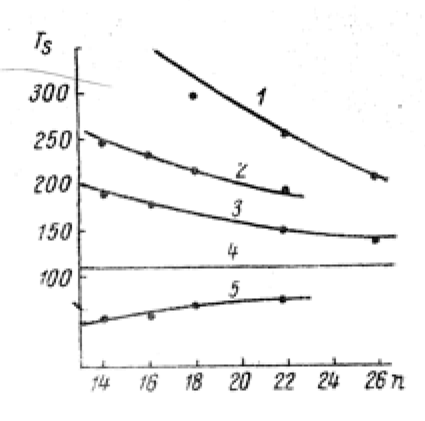


Рис. 65. Зависимость температуры плавления (T_s) кристаллических продуктов поликонденсации с четным числом атомов углерода от количества радикалов CH_2 в повторяющемся звене полимера. (По Хиллу и Уокеру [195]).

Кривые: *1* — поликарбамиды; *2* — полиамиды; *3* — полиуретаны; *4* — политен; *5* — полиэфиры жирного ряда.

Следует отметить, что у полимеров, так же как и у низкомолекулярных соединений с зигзагообразным строением цепочки, наблюдается периодичность в температурах плавления в рядах для членов с четным и нечетным числом углеродных атомов. Полиамиды с четным количеством углеродов кислоты и диамина обладают более компактной упаковкой молекул и более высокой температурой плавления по сравнению с нечетным рядом, как это следует из табл. 5 и рис. 66[195].

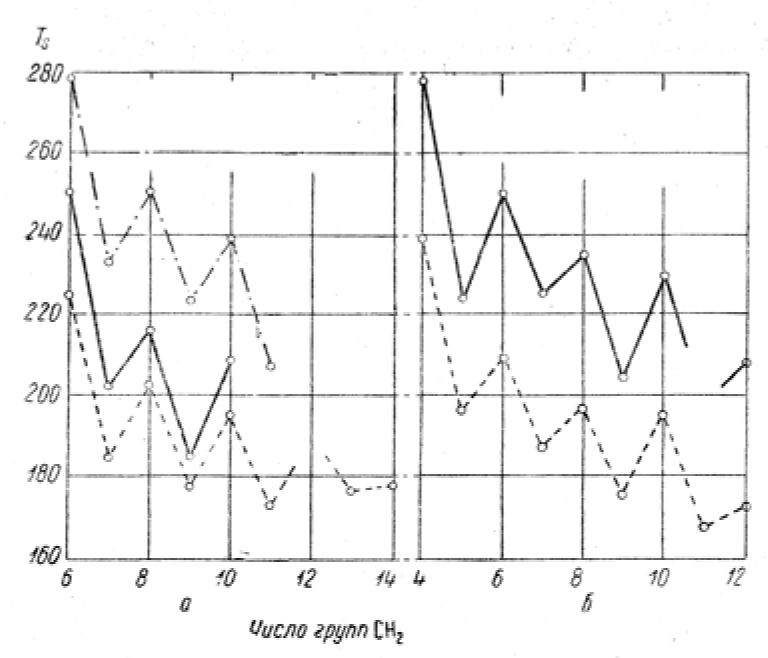


Рис. 66. Зависимость температуры плавления T_s полиамидов, полученных поликонденсацией диаминов и двуосновных кислот, от числа CH_2-групп, содержащихся в молекулах кислоты (*а*) и амина (*б*), отложенных по оси абсцисс. (По Хиллу и Уокеру [195]).

Таблица 5

Число групп CH_2		Общее число атомов углерода в повторяющемся члене полимера	T_s (в ° Ц)	
в диамине	в двуосновной кислоте		при четном числе групп CH_2 в мономерах	при нечетном числе групп CH_2 в мономерах
4	6	12	295	
5	5	12		198
2	10	14	254	
4	8	14	250	
5	7	14		183
6	6	14	265	

Таблица 5 *(продолжение)*

Число групп CH_2		Общее число атомов углерода в повторяющемся члене полимера	T_s (в °Ц)	
в диамине	в двуосновной кислоте		при четном числе групп CH_2 в мономерах	при нечетном числе групп CH_2 в мономерах
4	10	16	239	
5	9	16		179
8	6	16	235	
5	11	18		176
6	10	18	215	
8	8	18	216	
10	6	18	230	
9	9	20		177
10	8	20	208	

ГЛАВА ПЯТАЯ

УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ АМОРФНЫХ ТЕЛ

До настоящего времени широко распространено неверное мнение о том, что только кристаллы обладают определенным значением модуля сдвига и пределом упругости, в стекле же пластическая деформация развивается, начиная с самых малых нагрузок как при нормальных, так и при скалывающих напряжениях. Эти представления основаны на недостаточном знакомстве с опытным материалом и некоторой путанице в терминологии.

Зависимость между механическими напряжениями, создаваемыми в теле, и упругой и неупругой деформацией была сформулирована еще Максвеллом.

Согласно закону Гука, при чисто упругой деформации напряжения σ, возникающие в теле, пропорциональны произведенной деформации S, т. е.

$$\sigma = ES \quad \text{и} \quad \sigma = GS, \tag{5}$$

где E — модуль упругости, а G — модуль сдвига.

Если деформацию производить с определенной скоростью $\frac{dS}{dt}$, то соответственно увеличиваются и возникающие в теле напряжения σ, т. е.

$$\frac{d\sigma}{dt} = E\frac{dS}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{d\sigma}{dt} = G\frac{dS}{dt}. \tag{6}$$

При наличии пластической деформации напряжения частично рассасываются и поэтому возрастают медленнее, чем в чисто

упругом случае. Скорость их рассасывания при вязком течении пропорциональна самому напряжению. Поэтому из правых частей уравнений (6) нужно вычесть член $\frac{\sigma}{\tau}$, где τ коэффициент с размерностью времени:

$$\frac{d\sigma}{dt}=E\frac{dS}{dt}-\frac{\sigma}{\tau} \quad \text{или} \quad \sigma+\frac{d\sigma}{dt}\tau=E\tau\frac{dS}{dt}, \tag{7}$$

$$\sigma+\frac{d\sigma}{dt}\tau=G\tau\frac{dS}{dt}. \tag{8}$$

В левой части уравнения сосредоточены члены, относящиеся к изменению напряжения, в правой — скорости пластической деформации. Коэффициент пропорциональности между скоростью течения и напряжением носит название коэффициента внутреннего трения или вязкости η, т. е.

$$\eta=G\tau. \tag{9}$$

Таким образом можно написать

$$\frac{d\sigma}{dt}=G\frac{dS}{dt}-\frac{G\sigma}{\eta}=G\left(\frac{dS}{dt}-\frac{\sigma}{\eta}\right). \tag{10}$$

При постоянной деформации, например, если растянуть тело до определенной величины и наблюдать рассасывание возникшего напряжения, уравнение (7) дает

$$\frac{dS}{dt}=0; \quad \sigma=Ae^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{11}$$

При $t=0$, т. е. в первый момент

$$\sigma=ES,$$

откуда

$$\sigma=ESe^{-\frac{t}{\tau}} \tag{12}$$

при $t=\tau$; $\sigma=\frac{1}{e}ES$, т. е. τ выражает собой время, в течение которого напряжение спадает до $\frac{1}{e}$ своего первоначаль-

ного значения. Эта величина носит название времени релаксации τ.

При больших вязкостях член $\frac{\sigma}{\eta}$ мал (10) и происходит только упругая деформация. Наоборот, при малых значениях η возникающие в теле напряжения успевают непрерывно рассасываться и наблюдается вязкое течение образца.

Из уравнения (10) следует, что проявление упругих или пластических свойств определяется не абсолютным значением времени релаксации и вязкости, а соотношением между скоростью деформации $\frac{dS}{dt}$ и скоростью пластического течения $\frac{\sigma}{\eta}$.

При длительно действующих напряжениях можно заметить пластическую деформацию веществ, обладающих большой вязкостью. Вместе с тем при резких ударных нагрузках релаксация не успевает развиваться заметным образом даже в мало вязких системах, и они реагируют на внешнее воздействие как упругие тела.

Это было показано в опытах Корнфельда и Рывкина[109]. Они подвергали струю жидкости действию быстрой ударной нагрузки нормально к направлению ее течения. Одновременно они фотографировали струю в момент удара. При этом оказалось, что до некоторых скоростей струя изгибалась как одно целое. При увеличении же скорости наложения нагрузки наступал момент, когда струя разлеталась на отдельные кусочки различной формы, как если бы она представляла собой тонкую, хрупкую палочку. Это отчетливо видно на рис. 67—73.

Согласно опытам Корнфельда и Рывкина с раствором канифоли в минеральном масле, переход от пластического изгиба к хрупкому излому при вязкости $\eta = 5 \cdot 10^3$ пуаз отвечал скорости v приложения нагрузки около 20 м/сек. При скорости 19 м/сек. наблюдалась пластическая деформация, при 23 м/сек. струя ломалась, как хрупкое стекло. Мало вязкие жидкости Корнфельд исследовал при скорости

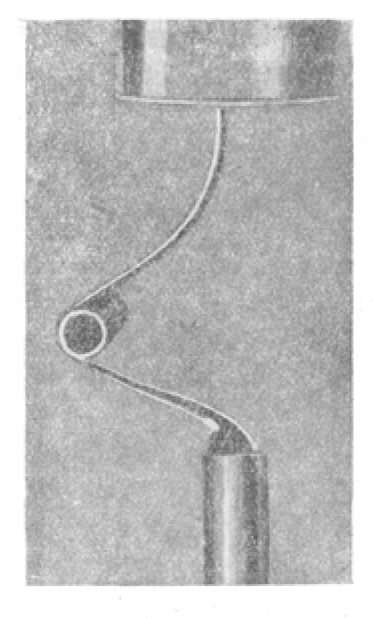


Рис. 67. Снимок струи жидкости с вязкостью 5000 пуаз при ударе по ней бойком со скоростью 19 м/сек. (По Корнфельду и Рывкину[109]).

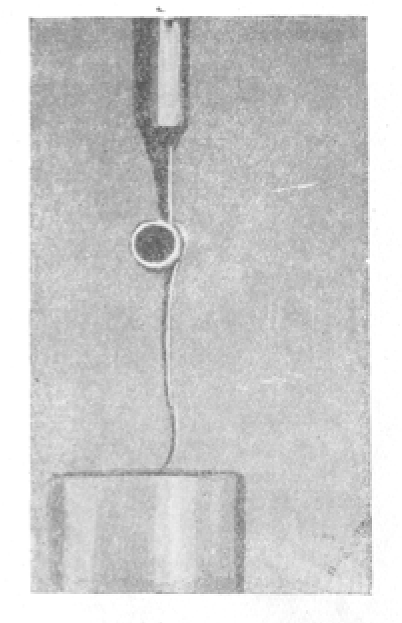


Рис. 68. То же, что и на рис. 67, но при скорости 23 м/сек. и вязкости 3000 пуаз.

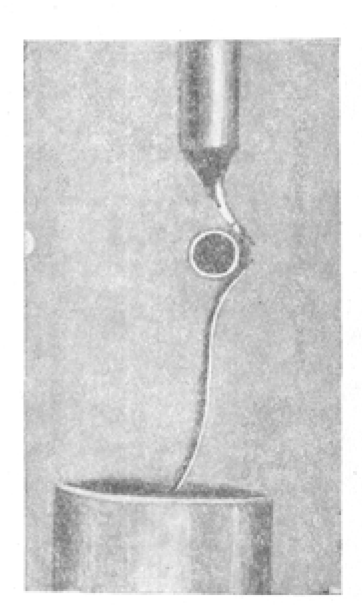


Рис. 69. То же, что и на рис. 68.

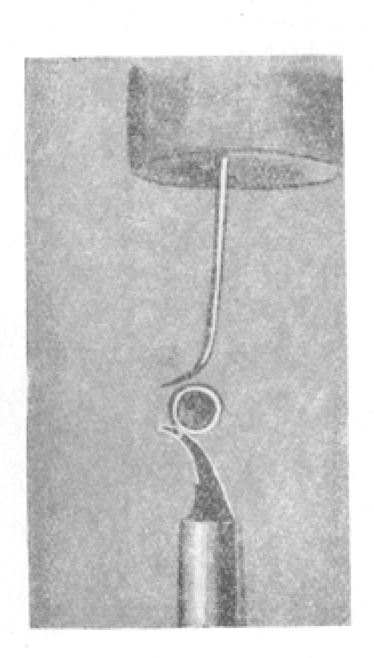


Рис. 70. То же, что и на рис. 68.

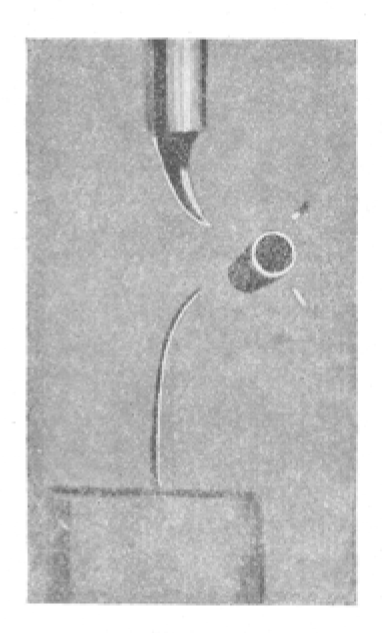


Рис. 71. То же, что и на рис. 68; картина, наблюдающаяся после удара, видны разлетающиеся осколки.

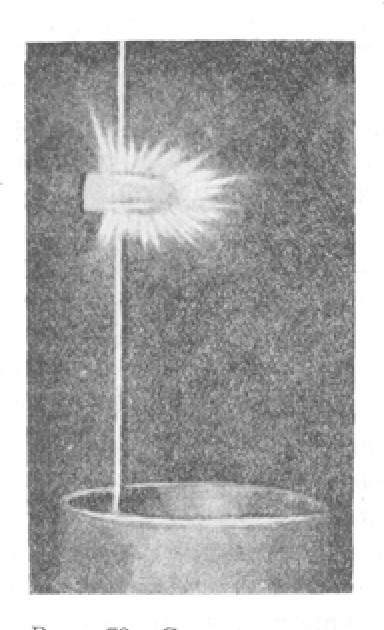


Рис. 72. Снимок жидкой струи при ударе по ней со скоростью 300 м/сек. Вязкость 200 пуаз. (По Корнфельду и Рывкину[109]).

Рис. 73. То же, что и на рис. 72, но при вязкости 8 пуаз.

300 м/сек. Однако, как показывают рис. 72 и 73, и эта скорость была недостаточной, чтобы разделить упругую и пластическую деформацию. Вместе с тем при значениях v, приближающихся к скорости звука, явление осложнялось рядом новых закономерностей.

Применение звуковых и ультразвуковых частот для исследования механических свойств аморфных тел позволило наблюдать проявление упругой деформации в ряде жидкостей. Изучая коэффициент механических потерь в расплавленной канифоли при 0.66 мегагерца, Михайлов[146] и Гуревич[147] наблюдали максимум около 85° Ц при вязкости примерно 500 пуаз. Коэффициент механических потерь представляет собой величину, пропорциональную косинусу угла, определяющего сдвиг по фазе между векторами деформации и возникшего в теле механического напряжения, или синусу дополнительного угла δ. Обычно он выражается, как $\sin\delta$

$$\sin\delta = \frac{f\omega}{E},$$

где f — сила трения;

ω — круговая частота переменного напряжения;

E — модуль Юнга.

Расчет производится исходя из модели упруго-вязкой системы, состоящей из пружины, погруженной в вязкую жидкость. В данном случае моделирование аналогично схеме электрической емкости с последовательно включенным сопротивлением R (R эквивалентно f, $\frac{1}{E}$ — диэлектрической константе ε). Максимум коэффициента поглощения отвечает равенству $\tau = \frac{1}{\omega}$, где τ — время релаксации и ω — круговая частота.

Как видно из рис. 74, время релаксации канифоли равно 10^{-6} сек. примерно при 85° Ц.

Мазон, Бэкер, Мак Скимин и Хэйсс[153] показали, что в жидких полиизобутиленах при частотах механических деформаций порядка 10 мегагерц измеряемое значение

модуля сдвига достигает $G = 5000$ кг/см², т. е. что оно очень близко к значению в твердом состоянии ($G \simeq 10\,000$ кг/см²).

Для того чтобы наблюдать только упругую деформацию легко подвижных жидкостей вроде воды ($\eta = 0.01$ пуаза), необходимы частоты порядка $\nu = 10^{10}$ кол/сек., что до сих пор не достигнуто для механических колебаний. Как будет показано ниже, это легко осуществляется в случае электрических измерений, которые позволили установить, что в таких условиях жидкость ведет себя как твердое тело.

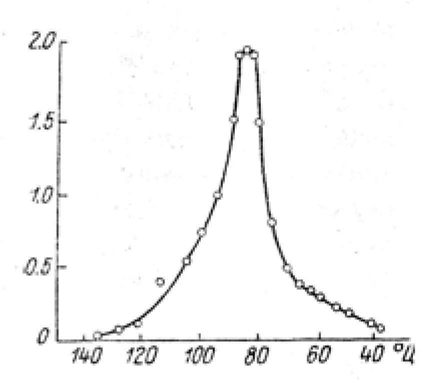


Рис. 74. Температурная зависимость коэффициента механических потерь расплавленной канифоли. (По Михайлову и Гуревичу 146, 147).

Измерения произведены при частоте 10^6 пер./сек.

Уравнение $\frac{d\sigma}{dt} = G\left(\frac{dS}{dt} - \frac{\sigma}{\eta}\right)$ объясняет также известный из опыта факт, что даже при наличии пластической деформации излом всегда дает картину хрупкого разрушения. Если при некотором значении вязкости заданная извне скорость деформации такова, что $\frac{dS}{dt} > \frac{\sigma}{\eta}$, то создаваемые в образце напряжения, не успевая рассасываться, непрерывно накапливаются. При этом если за время развития деформации напряжения внутри образца успевают увеличиться до величины, отвечающей механической прочности тела σ_p, то происходит хрупкий излом. Если же напряжения не возрастают до σ_p, то протекает только пластическая деформация.

Можно даже грубо определить условия хрупкого излома и вязкого течения.

Рассмотрим в качестве примера деформацию вара. Его вязкость при комнатной температуре равна $\eta \simeq 10^{10}$ пуаз.

Скорость деформации при ударных нагрузках (например при испытаниях на копре) $\frac{dS}{dt} \approx 10$ м/сек. $= 10^3$ см/сек. Принимая заведомо преувеличенное значение технической прочности смол в толстых образцах порядка 10 кг/мм² $= 10^9$ дин/см², получаем $\frac{\sigma_p}{\eta} = \frac{10^9}{10^{10}} = 10^{-1}$ см/сек., в то время как $\frac{dS}{dt} = 10^3$ см/сек., т. е. при ударной нагрузке $\frac{\sigma_p}{\eta}$ в 10^4 раз меньше, чем $\frac{dS}{dt}$. Поэтому вар при ударе хрупко ломается без обнаружения пластической деформации. В этих условиях испытания он проявляет себя как твердое тело.

При медленном же воздействии нагрузки $\left(\frac{dS}{dt} \ll \frac{\sigma_p}{\eta}\right)$ вар ведет себя как вязкая жидкость. Хорошо известны опыты, в которых течение вара применялось для моделирования перемещения ледников.

Приведенные расчеты являются, конечно, очень грубыми. Однако в данном случае важно не столько количественное совпадение опытных данных с теорией, сколько правильность общей физической картины явления.

При обычных механических нагрузках в аморфных телах соблюдается пропорциональность между напряжением и скоростью деформации, начиная от самых малых вязкостей порядка сотых пуаза и вплоть до еще доступных для измерения максимальных значений $\eta \simeq 10^{16}$ пуаз. Поэтому коэффициент трения у них имеет ясный физический смысл и может быть просто связан с другими физическими характеристиками: хрупкостью, наличием или отсутствием пластической деформации в зависимости от скорости приложения нагрузки, и т. п.

Пластическая деформация кристаллов представляет собой более сложное явление. Известны некоторые монокристаллы, как, например, кварц, предел текучести которых выше предела прочности. Однако у кварца наблюдается необратимая

деформация двойникования, развивающаяся при напряжениях значительно меньших, чем его прочность.

Из работ школы акад. Иоффе известно, что у многих монокристаллов пластическое течение наблюдается, начиная с самых незначительных нагрузок. Опыты Обреимова и Шубникова [158] и Классен-Неклюдовой [90] показали, что чем точнее методика измерения, тем при меньших нагрузках начинается пластическое течение. Так, например, появление искажений на рентгенограммах при растяжении каменной соли позволило Иоффе [78] установить для нее верхний предел упругости в 900 г/мм². Обреимов и Шубников, наблюдая в скрещенных николях появление светящихся полос в результате двойного лучепреломления при пластической деформации NaCl (рис. 75), снизили это значение до 60—70 г/мм². Согласно Классен-Неклюдовой [90], первые следы скольжения в NaCl наблюдаются при 20—15 и даже 10 г/мм².

Рис. 75. Проявление светящихся полос скольжения при деформировании каменной соли. Снимок сделан в поляризованном свете. (По Классен-Неклюдовой [90]).

Предел упругости металлических монокристаллов тоже не велик. По измерениям Классен-Неклюдовой, предел упругости чистого цинка может достигать значения 40 г/мм², кадмия 25 г/мм², висмута 220 г/мм². Можно думать, что и эти величины не являются предельными и что для совершенных монокристаллов они должны быть близкими к нулю.

Благодаря правильному расположению атомов в кристалле существуют направления, по которым облегчена возмож-

ность смещения одних плоскостей относительно других. На рис. 76 изображено поперечное сечение кристалла каменной соли. По осям x и y, освечающим индексам 100, атомы Na и Cl чередуются друг с другом. Потенциальная энергия вдоль этих осей проходит через ряд максимумов около каждого положительного и отрицательного зарядов. Поэтому смещение соседних плоскостей затруднено. Передвижение же в направлении AB (сечение 110 — ромбического додекаэдра) отвечает скольжению положительных зарядов относительно отрицательных и сопряжено с преодолением незначительных потенциальных барьеров. Действительно, плоскость сдвига кристаллов NaCl расположена по осям 110.

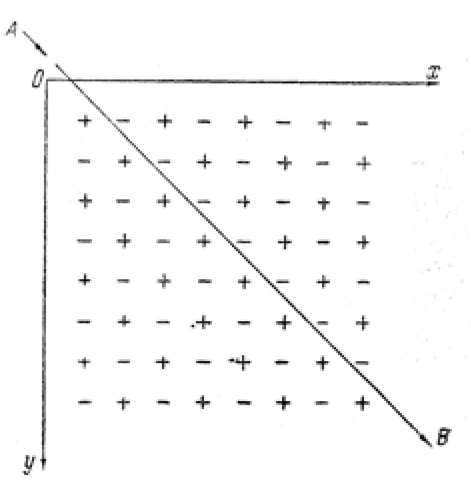


Рис. 76. Сечение правильной кристаллической решетки типа каменной соли по 100. По плоскости ромбического додекаэдра вдоль прямой AB слои катионов могут легко скользить по слою анионов.

Опыт показывает, что пластическая деформация монокристалла всегда сопровождается появлением в нем новых плоскостей спайности. Возникающие при этом отдельные более мелкие кристаллы повернуты относительно первоначального направления. Это вызывает искажение поля соседних атомов и соответствующее повышение потенциальных барьеров. Так, например, поворот одной части кристалла по отношению к другой неминуемо сказывается на появлении новых значительных максимумов в направлении AB по оси 110, что в свою очередь вызывает повышение предела упругости. Рис. 77 иллюстрирует сечение деформированного кристалла, в котором сдвиг вызвал поворот части кри-

сталла относительно плоскости CD. За CD начинается чередование положительных и отрицательных зарядов, что вызвано появлением положительных и отрицательных зарядов вдоль прямой AB. Это связано с возникновением искаженных областей в решетке, что особенно легко видеть вблизи скрещивания прямых AB и CD. Подобные искажения можно

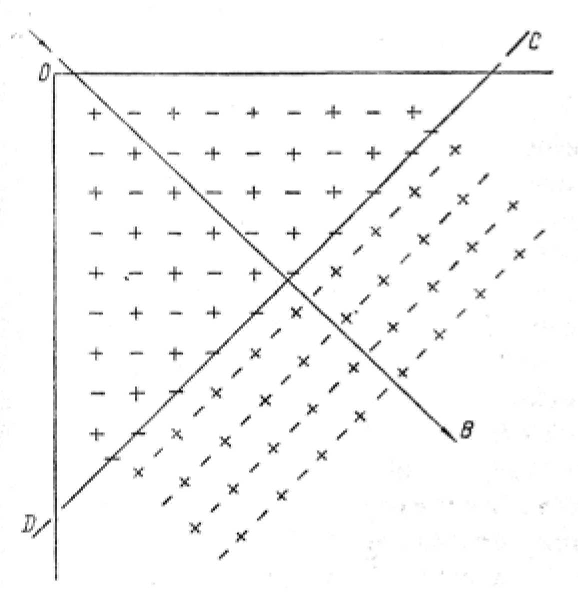


Рис. 77. Сечение деформированного кристалла.

рассматривать как своего рода вакантные места или участки, в которых облегчен перескок соседнего иона или атома.

Понятно, что аналогичным же образом влияет двойникование и тому подобные процессы, сопровождающие пластическую деформацию кристаллов.

Опыт показал, что при постоянной нагрузке пластическая деформация быстро прекращается. Для дальнейшего течения образца необходимо непрерывно повышать внешнее напряжение, что сопровождается уменьшением дальнего порядка и связанным с ним увеличением предела текучести. На этом основано повышение жесткости металлов при наклепе. На-

оборот, рекристаллизация при отжиге наклепанного образца увеличивает его пластичность. Интересен следующий демонстрационный опыт Иоффе, иллюстрирующий это явление: монокристалл цинка изгибается легко, однако, разогнуть его трудно в связи с „упрочнением", происшедшим в результате пластической деформации.

Таким образом для поддержания постоянной скорости деформации $\frac{dS}{dt}$ необходимо непрерывно повышать нагрузку

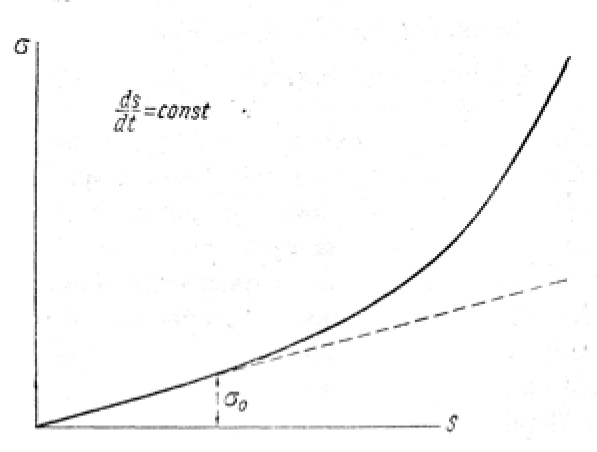


Рис. 78. Изменение напряжения σ в кристалле при постоянной скорости $\frac{dS}{dt}$ деформации S. σ_0 отвечает так называемому пределу текучести.

σ, как это изображено на рис. 78. Обычно считают, что начальный участок кривой $\sigma = f(S)$ является прямолинейным. Величина напряжения, при котором становится заметным возрастание кривизны $\sigma = f(S)$ при $\frac{dS}{dt} = \text{const}$, обозначается как предел текучести.

Одновременно с этим явлением наблюдается образование все новых и новых плоскостей раздела или дальнейшее расслоение монокристалла, превращение его в мелкокристаллический агрегат. Этот процесс возникает уже при формиро-

вании кристалла, так как для нарушения монокристалличности достаточно веса самого образца.

Итак, уменьшение дальнего порядка в кристалле приводит к постепенному возрастанию его предела текучести. Предельным случаем подобного процесса упрочнения должно являться такое состояние, при котором величина образующихся кристалликов достигает размеров элементарной ячейки, т. е. наибольшим пределом текучести должно обладать стекло. Это и наблюдается в действительности, если сравнивать механические свойства кристаллических и аморфных тел в одних и тех же условиях. При определении разрывной прочности металлы обнаруживают значительное остаточное удлинение. У меди оно равно 30—40%, у стали примерно 5—15%. При той же скорости растяжения пластическая деформация стекол и смол (ниже T_g) равна нулю. Их предел текучести выше механической прочности.

Следует отметить, что при охлаждении близ T_g вязкость аморфных тел возрастает чрезвычайно быстро. В интервале десятка—двух десятков градусов ниже T_g η достигает значений, лежащих вне пределов измерения. Поэтому учет пластичности теряет всякий физический смысл и переохлажденная жидкость приобретает новое качество — качество твердого стекла.

Представления об отсутствии предела упругости основаны на длительных многолетних наблюдениях за появлением необратимых изменений в стеклах. В подобных условиях самая лучшая сталь „течет“ неизмеримо быстрее (явление крипа), чем стекло. Согласно же обычным механическим испытаниям, стекло является абсолютно упругим телом и в этом смысле гораздо ближе подходит к понятию твердого тела, чем металлы.

Невольно вспоминаются слова одного из корифеев советской оптики, акад. Дмитрия Сергеевича Рождественского[167]: „Стекло это самое однородное и неизменяемое из всех прозрачных тел“. Это определение оптических стекол можно с полным правом отнести ко всем аморфным телам, находящимся ниже T_g.

ГЛАВА ШЕСТАЯ

ВЫСОКАЯ ЭЛАСТИЧНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Механические свойства высокомолекулярных веществ, в отличие от простых стекол, характеризуются еще одним механизмом упругой деформации, обусловливающим высокую эластичность этих веществ. Рис. 79 иллюстрирует зависимость упругого растяжения S резины от приложенной нагрузки σ. Кривая рис. 79 позволяет отметить два характерных обстоятельства: 1) небольшое значение модуля упругости порядка 10—30 кг/см², т. е. примерно в 1000 раз меньше, чем у простых органических стекол; 2) огромные обратимые удлинения, во много раз превышающие первоначальные размеры.

Упругая деформация обычных твердых тел составляет всего несколько процентов от первоначальной длины L. У резины же $\frac{\Delta L}{L}$ достигает 500—1000%. Подобная высокая эластичность полимеров является одним из самых замечательных свойств этих веществ и позволяет решать ряд новых технических задач. Так, например, быстрое развитие автомобильного транспорта стало возможным лишь после освоения производства резиновых шин.

При охлаждении резина затвердевает, теряет высокую эластичность и как по величине деформации, так и по своей упругости ничем не отличается от простых органических стекол. Ее высокоэластические свойства проявляются только

в некотором определенном температурном интервале, ниже которого резина хрупка.

Указанные свойства характерны не только для резины, но и для всех других полимеров. В определенном интервале температур они подобны каучуку. Ниже его они становятся твердыми и хрупкими.

Изучение механизма этого явления показало, что потеря высокой эластичности полимерами при их затвердевании не

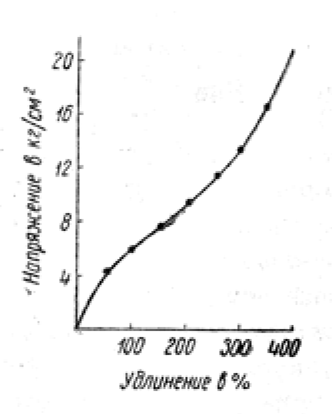


Рис. 79. Зависимость напряжения от удлинения резины при растяжении.

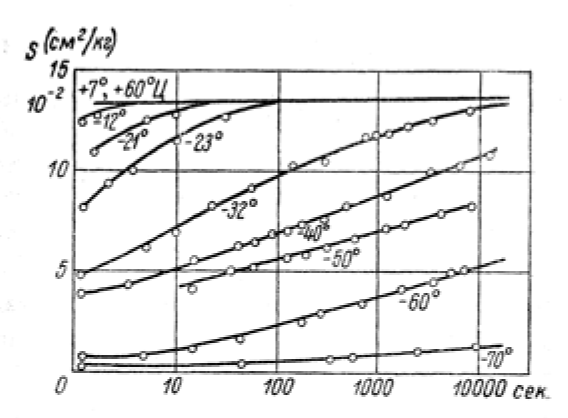


Рис. 80. Кривые установления высокоэластической деформации резины. (По Кобеко, Кувшинскому и Гуревичу [94]).

связана с кристаллизацией или вообще с какими бы то ни было переходами первого или второго рода. Затвердевание полимеров происходит постепенно и имеет ясно выраженный релаксационный характер, т. е. проявление или потеря высокой эластичности зависит не только от температуры, но и от скорости внешнего механического воздействия. Это связано с тем, что скорость установления высокоэластической деформации резко изменяется с температурой, убывая примерно экспоненциально при охлаждении.

Под действием механической нагрузки в полимере могут возникать следующие виды деформации:

1) обычная для твердых тел обратимая деформация S_1, распространяющаяся со скоростью звука; мы назовем ее упругой деформацией:

2) тоже обратимая, приводящая к огромным удлинениям деформация S_3, скорость установления которой примерно экспоненциально зависит от температуры; мы будем называть ее высоко эластической;

3) пластическая деформация S_2, или вязкое течение.

Полная деформация S выразится как $S = S_1 + S_2 + S_3$.

Не входя пока в рассмотрение механизма проявления S_3, мы проиллюстрируем сказанное на экспериментальных примерах. На рис. 80 изображена зависимость установления полной деформации резинового стержня от времени приложения постоянного скручивающего усилия.

Как видно из хода кривых рис. 80,* выше $+7°$ Ц значение полной деформации не зависит от времени, т. е. не происходит пластического течения материала. Вместе с тем скорость высокоэластической деформации так велика, что она устанавливается даже за время быстрой подачи нагрузки (в данном случае 0.1 сек.). При понижении температуры высокоэластическая деформация не успевает полностью развиться в первые минуты после приложения напряжения. Поэтому вначале наблюдается подъем кривых, стремящихся с течением времени к одному и тому же пределу, ограниченному прямой $+7°$, $+60°$.

Чем ниже температура опыта, тем меньше скорость и тем более пологими становятся кривые $S = f(\lg t)$. При дальнейшем охлаждении скорость установления высокоэластической деформации так мала, что член S_3 не проявляется. Значение S отвечает только величине упругой деформации и $S = f(\lg t)$ вновь выражается прямой, параллельной оси абсцисс. При этом значение S определяется величиной G — модуля сдвига упругой деформации.

* Совершенно такие же кривые получаются и при раскручивании стержня после снятия нагрузки.

Аналогичные результаты получаются и для других пространственных полимеров, например эбонита (рис. 81).

Кривые рис. 80 и 81 позволяют определить время релаксации τ при разных температурах. Его можно положить равным времени, необходимому для установления половины полного значения высокоэластической деформации. На рис.

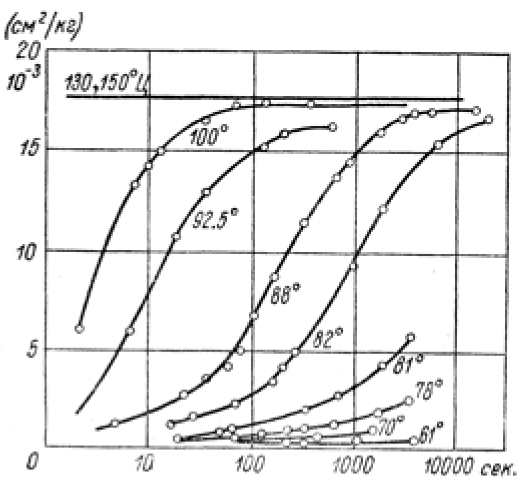


Рис. 81. Кривые установления высокоэластической деформации эбонита. (По Кобеко, Кувшинскому и Гуревичу [94]).

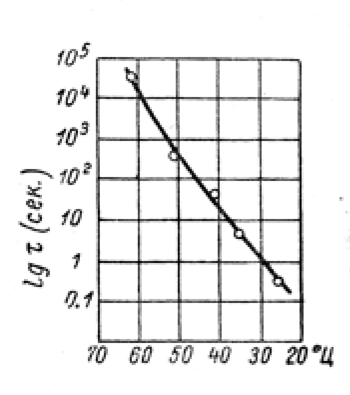


Рис. 82. Температурная зависимость логарифма времени релаксации резины (по рис. 80).

82 и 83 изображена зависимость логарифмов τ резины и эбонита как функция температуры.

Из приведенных графиков видно, что τ чрезвычайно резко растет при охлаждении. В этом отношении полимеры и простые аморфные вещества подобны друг другу. Следует, однако, отметить и существенную разницу между свойствами обоих классов веществ, а именно: вязкость простых аморфных тел резко падает в интервале размягчения. Пластическое же течение полимеров сильно затруднено даже в температурной области, отвечающей малым значениям времени релаксации высокоэластической деформации. Особенно это относится к высокомолекулярным соединениям,

обладающим пространственной структурой. Для необратимого перемещения отдельных макромолекул относительно друг друга необходимо разорвать химические связи. Требуемая для этого температура нагрева так высока, что она лежит выше температуры разложения органических соединений.

У линейных полимеров не имеется подобных ограничений. Поэтому у них высокоэластическая деформация может сопро-

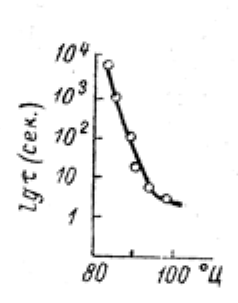


Рис. 83. Температурная зависимость логарифма времени релаксации эбонита (по рис. 81).

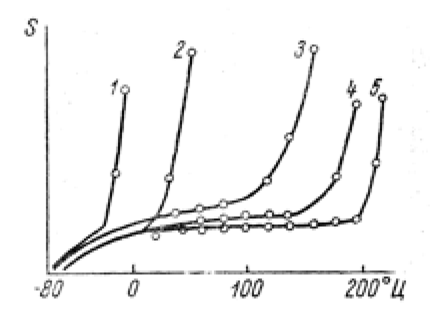


Рис. 84. Температурная зависимость высокоэластической деформации S полиизобутилена разной степени полимеризации P. Начало резкого загиба кривой совпадает с появлением пластической деформации. (По Каргину и Соголовой [83]).

Кривые: 1 отвечает $P = 102$; 2 — $P = 1200$; 3 — $P = 10\,400$; 4 — $P = 28\,000$; 5 — $P = 62\,500$.

вождаться течением образца с необратимым проскальзыванием полимерных цепочек относительно друг друга. Рис. 84 иллюстрирует температурную зависимость полной деформации полиизобутилена разного молекулярного веса, согласно измерениям Каргина и Соголовой [83]. При низких температурах деформация очень мала и полимер проявляет свойства твердого тела. Выше определенной температуры T_g наблюдается плато, отвечающее полной деформации (сумме упругой и высокоэластической). Наконец, при дальнейшем нагревании выше T_f проявляется пластичность (в области подъема кри-

вой). Из хода кривых (рис. 84) ясно видно, что ширина плато тем меньше, т. е. пластическая деформация наблюдается тем раньше, чем ниже молекулярный вес полимера, так как более короткие цепи проскальзывают относительно друг друга легче, чем более длинные. Это позволило Каргину и Соголовой установить эмпирическую зависимость между величиной плато и степенью полимеризации для ряда полимеров (рис. 85).

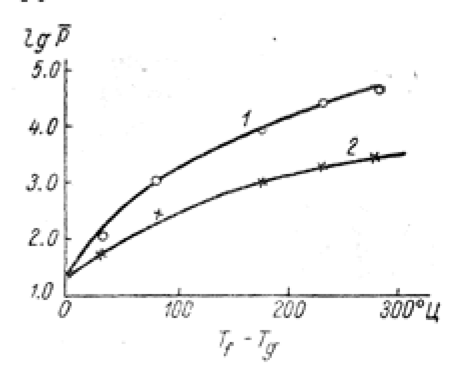


Рис. 85. Разность температуры $T_f - T_g$ начала появления пластической деформации (T_f) и температуры застеклования T_g полиизобутилена разной степени полимеризации P.
(По Каргину и Соголовой [83]).

Кривая *1* отвечает P, вычисленным по формуле Флори; кривая *2* — по Штаудингеру. Для $\lg P = 1.3$—1.4, т. е. у полимеров с длиной цепи около 20 звеньев, наблюдается только пластическая деформация и отсутствует плато высокоэластической деформации.

Из рис. 80 и 81 видно, что можно полностью разделить S_1 и S_3 и определить значение G_1 и G_3 или E_1 и E_3, снимая температурную зависимость полной деформации. Это изображено на рис. 86, представляющем собой сечение кривых рис. 80 и 81. Каждая точка на графиках отвечает значению модуля сдвига, измеренному через минуту после приложения или снятия нагрузки. При более длительной выдержке под напряжением кривые смещаются вправо. Наоборот, если измерение производить через меньшие промежутки времени, то они располагаются левее в связи с релаксационным характером установления высокоэластической деформации.

В температурной области, расположенной до перегиба, измеряется значение G_1 и E_1, отвечающее упругой деформации. Точки кривой, следующие за перегибом, дают значение G_3 и E_3. В переходной области время, необходимое для развития и релаксации высокоэластической деформации, того же порядка, что и время измерения. Поэтому определяемые

величины отвечают значениям, полученным в результате еще не установившегося процесса деформации. Как видно из рис. 86, зависимость G_1, G_3, E_1 и E_3 от температуры мала по сравнению с резким изменением значения G и E при переходе от упругой деформации к высокоэластической.

Измеренные значения упругого модуля для простых органических стекол и полимеров близки и равны примерно $G_1 \simeq 10\,000 - 20\,000$ кг/см^2 в случае скалывающих напряжений и $E_1 = 30\,000 - 60\,000$ кг/см^2 в случае нормальных напряжений.

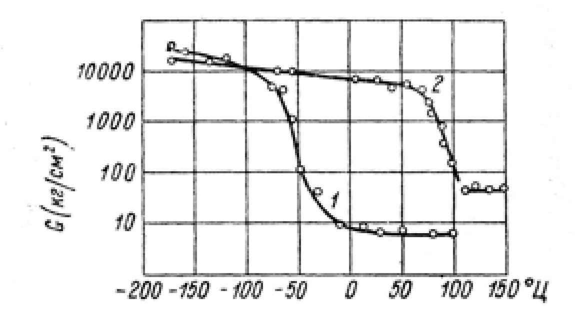


Рис. 86. Температурная зависимость измеряемого значения модуля сдвига резины (кривая 1) и эбонита (кривая 2). (По Кобеко, Кувшинскому и Гуревичу [94]).

Высокоэластический модуль резины и линейных полимеров соответственно равен $G_3 \simeq 6$ кг/см^2 и $E_3 \simeq 20$ кг/см^2.

У высокомолекулярных соединений с пространственной структурой высокоэластический модуль растет по мере увеличения числа поперечных связей. Так, например, у эбонита $G_3 = 50$ кг/см^2 и $E_3 = 150$ кг/см^2, т. е. примерно в 8 раз больше, чем у резины. Но все же высокоэластический модуль имеет во много раз меньшее значение, чем обычный модуль упругости, характеризующий кристаллы и стекла. Следовательно, природа высокоэластической деформации коренным образом отличается от обычной упругой и пластической деформации твердых тел.

У полимеров, так же как и у простых аморфных тел, не имеется какой-либо определенной точки плавления или замерзания, а существует непрерывный переход от подвижной системы к твердому телу. В этом случае под T_g нужно понимать такую температуру, при которой скорость развития высокоэластической деформации становится значительно меньше скорости внешнего воздействия. Поэтому положение T_g

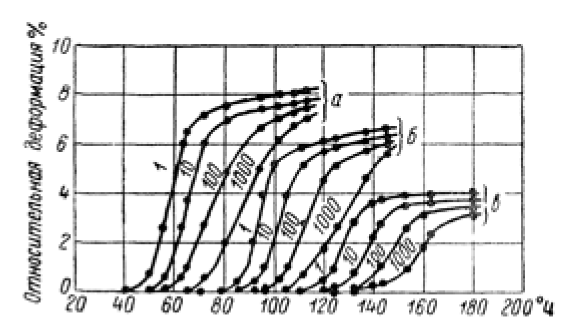


Рис. 87. Температурная зависимость высокоэластической деформации различных полимеров, измеренная при разных частотах (помечены на кривых) переменного механического напряжения. (По Александрову и Лазуркину[4]).

а — полиметиаметакрилат с 30% пластификатора; *б* — то же, с 1% пластификатора; *в* — чистый полиметиаметакрилат.

по температурной шкале зависит не только от свойств вещества, но и от быстроты механического воздействия.

Александров, Гаев и Лазуркин[4, 124] разработали прибор, позволяющий измерять деформацию в интервале температур от —180 до +200° и при частотах от 2000 до 1 кол/мин. в условиях синусоидальной периодической нагрузки. С помощью этого прибора образец исследуемого вещества подвергается вибрационной деформации сжатия под действием силы, меняющейся по синусоидальному закону с заданной амплитудой. При этом деформация изменяется также по синусоидальному закону. Частота варьируется при помощи редуктора.

На рис. 87 приведены кривые зависимости полной деформации ряда полимеров от температуры при различных скоростях воздействия. На кривых нанесены частоты переменного механического напряжения, по оси ординат отложена деформация, а по оси абсцисс температура. При низких температурах скорость высокоэластической деформации мала. Поэтому деформация отвечает большому значению модуля упругости. При высоких температурах, когда ско-

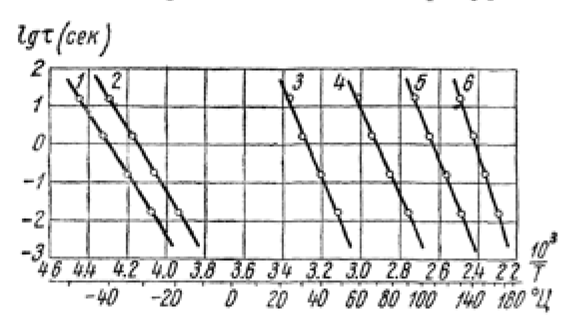


Рис. 88. Температурная зависимость логарифма времени релаксации lg τ различных полимеров. (По Александрову и Лазуркину [4]).

Кривые: 1 — резина из натурального каучука с 3% серы; 2 — полихлоропрен; 3 — недовулканизованный эбонит; 4 — полиметилметакрилат с 30% пластификатора; 5 — то же, с 10% пластификатора; 6 — чистый полиметилметакрилат.

рость высокоэластической деформации больше скорости воздействия, измеряется полное значение S. В промежуточных условиях наблюдается переход от упругой деформации к высокоэластической. Таким образом прибор позволяет измерить процесс релаксационного установления высокоэластической деформации при разных величинах времени релаксации τ.

Полагая τ обратно пропорциональным частоте воздействия в месте перегиба кривых $S=f(T)$, можно определить зависимость $\lg\tau=\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 88). Как видно из графика, она является примерно экспоненциальной. На самом деле

функция $\lg \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ криволинейна, но это проявляется лишь в случае измерения в большом температурном интервале.

Подобные закономерности наблюдаются у всех высокомолекулярных веществ, т. е. все полимеры при определенных температурах являются высокоэластичными веществами и подобны в этом отношении резине. Те из них, у которых проявление высокой эластичности наблюдается ниже комнатной температуры, называются каучуками (линейные полимеры) и резинами* (пространственные полимеры).

Высокомолекулярные вещества, интервал размягчения которых лежит выше комнатной температуры, называются пластмассами.

В виду резкой зависимости τ от температуры, интервал размягчения (при заданной скорости деформации) сравнительно не велик. Начало подъема кривых $S = f(T)$ отвечает техническим понятиям температуры морозостойкости для каучуков и резин и теплостойкости для пластмасс. Как следует из всего изложенного, оба эти понятия идентичны и выражают собой проявление одного и того же релаксационного механизма.

Вместе с тем совершенно ясно, что понятие морозостойкости и теплостойкости полимеров определяется не только температурой, но и методом воздействия или измерения. Так, например, из рис. 87 следует, что при частоте механического воздействия $\nu = 1000$ пер./сек. и 140° Ц полиметилметакрилат проявляет себя как твердое тело. Он обладает большим модулем упругости и представляет собой хрупкую пластмассу. В то же время при $\nu = 1$ пер./сек. он полностью высокоэластичен при той же температуре.

Обращает на себя внимание, что кривые для чистых полимеров, равно как и для их смесей с пластификаторами,

* Технический термин „каучук" включает также требование возможности перевода данного линейного полимера в пространственный с получением прочного, высокоэластичного материала, допускающего большие обратимые удлинения (резины).

обладают примерно одинаковой крутизной и выражаются одной серией плавных кривых для каждой смеси. Зависимость времени релаксации от T выражается сходными прямыми $\lg \tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$. В этом отношении высокомолекулярные соединения подобны простым аморфным телам. Как чистый, так и пластифицированный полимер представляют собой единую систему, обладающую некоторым средним временем релаксации. Это явление выражено так отчетливо, что снятие кривых типа изображенных на рис. 87 и 88, не дает возможности определить, имеем ли мы дело с чистым веществом или смесью различных компонентов.

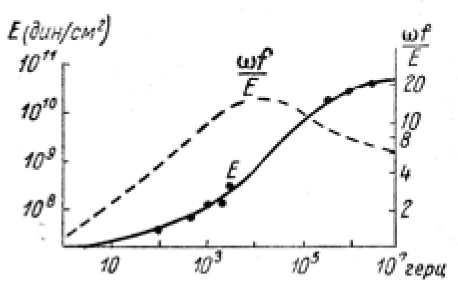


Рис. 89. Значение модуля упругости E и коэффициента механических потерь $\frac{\omega f}{E}$ бутадиен-стиролового каучука при разных частотах $\left(\nu = \frac{\omega}{2\pi}\right)$ продольных колебаний. (По Ивей, Мровка и Гуту [75]).

В последнее время появился ряд работ, в которых изучение эластических свойств полимеров распространено на область звуковых и ультразвуковых частот. Это позволило сильно расширить диапазон изменения времени релаксации, поддающегося измерению, и вместе с тем наблюдать проявление упругой деформации резин при комнатных температурах.

Рис. 89 иллюстрирует зависимость измеряемого значения модуля упругости E и коэффициента механических потерь бутадиенстиролового каучука от частоты переменного механического напряжения [75]. Коэффициент потерь представляет собой произведение силы трения f на круговую частоту переменного напряжения ω, деленное на модуль упругости E. (При подобных вычислениях обычно исходят из модели пружины, погруженной в вязкую жидкость). В данном

опыте изучались продольные колебания в полимере при 25° Ц.

Как видно из рис. 89, при частоте $\nu = 10^7$ пер./сек. значение модуля упругости достигает $E = 5 \cdot 10^{10}$ дин/см², или 50 000 кг/см², т. е. той же самой величины, которая наблюдается при низких температурах, когда скорость высокоэластической деформации практически равна нулю. За промежуток времени порядка 10^{-7} сек. звенья цепи не успевают заметным образом перестроиться. Поэтому измеряются только упругая деформация и соответствующее ей большое значение модуля упругости. Месту перегиба $E = f(T)$ отвечает максимум коэффициента механических потерь. (Величина $\frac{\omega f}{E}$ определяет собой отставание по фазе напряжения от деформации и пропорциональна синусу дополнительного угла к углу между вектором напряжения и вектором деформации). При этом соблюдается следующее равенство: $\tau = \frac{1}{\omega}$, т. е. среднее время релаксации τ при 25° Ц равно примерно 10^{-4} сек Аналогичные результаты получены и для других каучуков.

Мазон, Бэкер, Мак Скимин и Хэйсс[153] измеряли модуль сдвига полиизобутилена разной степени полимеризации в диапазоне от звуковых частот до 10 мегагерц. При этом они обнаружили, что в зависимости от применяемой частоты можно наблюдать проявление как высокоэластической, так и чисто упругой деформации. При частотах до 10^5 герц звенья цепочек успевают переместиться, в соответствии с чем измеряется высокоэластический модуль сдвига, равный $G_3 = 40$ кг/см². В то же время при частоте в 10 мегагерц успевает проявиться только упругая деформация, которая отвечает $G_1 = 5.8 \cdot 10^3$ кг/см². Подобные закономерности наблюдаются и у жидких полиизобутиленов.

Установление непрерывности процесса затвердевания полимеров оказалось очень существенным для понимания природы этих веществ. В них, так же как и в случае переохлаждения жидкостей, нет никаких определенных точек

перехода первого и второго рода, на существовании которых упорно настаивает ряд иностранных ученых. Вместо этого наблюдается растянутый интервал размягчения, наличие которого связано с увеличением времени релаксации при охлаждении полимера.

Это важно и с технической точки зрения, а именно: определение морозостойкости или теплостойкости полимеров необходимо всегда производить в условиях, близких к рабочим. Так, например, быстрота деформации резиновых покрышек при скорости автомобиля 60 км/час отвечает переменной частоте воздействия, примерно равной $\nu = 100$ пер./сек. Статический же метод испытания резины обычно проводится в условиях, отвечающих 1 периоду в 5 минут, т. е. скорость воздействия при испытаниях примерно в 30 000 раз меньше, чем в реальных условиях. Температура морозостойкости в обоих случаях разнится примерно на 30°.

Аналогичное соотношение получается также и в случае быстро действующих амортизаторов. Поэтому неудивительно, если резина, которая характеризуется, согласно статическим испытаниям, как морозостойкая, оказывается неэластичной и даже хрупкой в рабочих условиях при больших скоростях деформации.

Также совершенно условным является и техническое определение теплостойкости пластмасс. В общепринятом методе определения теплостойкости, по Мартенсу, отмечается температура, при которой стрела прогиба образца заданной формы достигает определенной величины при данной скорости нагрева. Эта температура соответствует примерно перегибу кривой $S = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при одном периоде в 1 минуту. Поэтому не должно вызывать удивления то обстоятельство, что и ниже этой температуры наблюдается медленная высокоэластическая деформация, которую обычно принимают за пластическое течение образца. Особенно важен учет этого явления при длительных временах воздействия и больших механических нагрузках.

Для полной характеристики материала необходимо снимать кривые при разных частотах. Получая из этих опытов зависимость $\lg\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$, можно построить кривую, аналогичную приведенной на рис. 88. На подобном графике область ниже прямой отвечает эластичному, выше — хрупкому состоянию. Определение $\lg\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ позволяет также решать следующие вопросы: 1) при заданной температуре определить частоту воздействия, выше которой тело теряет свою эластичность, или 2) при заданном времени воздействия определить температуру, ниже которой в теле проявляется только упругая деформация, и т. п.

Необходимо указать, что значение τ зависит не только от температуры, но и от приложенного усилия. Для учета этого Гуревич[45] предложил следующую формулу

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0 - \alpha}{kT}},$$

где α — эмпирический коэффициент. В дальнейшем Догадкин, Бартенев и Резниковский[60] видоизменили ее следующим образом:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{u_0 - \frac{v}{2} E(\sigma - \sigma_\infty)}{kT}}.$$

В этом уравнении v обозначает объем, занимаемый кинетическим элементом релаксации, σ — напряжение в образце и σ_∞ — напряжение, отвечающее высокоэластическому модулю объекта. В обоих выражениях u_0 приписывается смысл энергии активации.

Изучение механических свойств высокомолекулярных веществ вскрыло и самый механизм высокоэластической деформации. Экспериментальное исследование механических свойств выше T_g позволяет подробно изучить законы этого явления и глубже проникнуть в его механизм.

Рассматривая основные закономерности, характеризующие высокоэластическую деформацию по сравнению с упругой, можно сделать следующие заключения.

1. Обе деформации являются полностью обратимыми, т. е. существуют такие условия, определяющиеся температурой, величиной приложенного механического усилия и т. п., при которых в обоих случаях пластической деформации не наблюдается.

2. По своей величине высокоэластическая деформация в тысячи и даже десятки тысяч раз больше упругой деформации. Так, упругая деформация твердых тел (кристаллов и стекол) составляет всего несколько процентов от первоначальных размеров тела. При высокоэластической же деформации удлинение может превышать исходные размеры в 10 раз. Шестикратное удлинение резин является обычным техническим требованием, предъявляемым к производственным образцам.

3. Механизм упругой деформации заключается в увеличении средних расстояний между атомами и молекулами при растяжении, деформация сопровождается возрастанием объема тела при наложении внешнего напряжения и развитие ее связано с изменением потенциальной энергии системы. Вследствие этого твердое тело поглощает тепло (охлаждается) при упругом растяжении и выделяет его при сжатии.

4. Согласно многочисленным опытам, при высокоэластической деформации полимеров (в условиях, не осложненных кристаллизацией) объем образца не меняется,* т. е. она не сказывается на изменении потенциальной энергии системы. При этом образец при растяжении нагревается, а сокращаясь, поглощает такое же количество тепла.

---

* Точнее изменяется только в силу проявления упругой деформации, которая всегда сопутствует высокоэластической деформации. Однако этот эффект ничтожно мал, если его отнести к полной деформации, вследствие того, что высокоэластическая деформация в тысячи раз превышает упругую.

5. Упругая деформация происходит со скоростью звука, которая практически не зависит от температуры. Развитие же высокоэластической деформации подчиняется релаксационному механизму. Скорость ее чрезвычайно сильно, примерно экспоненциально, возрастает при нагревании, так что время релаксации может изменяться от десятков и даже сотен лет (ниже T_g) до ничтожных величин порядка 10^{-8} секунды.

Из всего вышеизложенного ясно, что огромную величину высокоэластической деформации полимеров и особенности ее проявления нельзя объяснить простым раздвижением молекул, как это происходит у твердых тел. Вместе с тем естественно искать объяснения механизма высокоэластической деформации в особом строении этих веществ, а именно в наличии длинных цепных макромолекул, из которых состоят полимеры.

Анализ механизма высокоэластической деформации удобнее всего начать с вопроса о равновесной форме макромолекулы в условиях, допускающих возможность взаимных перемещений отдельных звеньев полимерной цепочки, т. е. выше T_g или в растворе.

Наименее вероятной является вытянутая форма длинной молекулы, так как тепловое движение стремится дезориентировать подобное упорядоченное расположение звеньев цепи. При малом времени релаксации τ это должно привести к изгибу и свертыванию различных частей макромолекулы. Предельным случаем является шаровая форма, т. е. полимерная нить в результате тепловых столкновений с соседними молекулами должна свертываться в клубок. Это идеальное состояние не может полностью осуществиться из-за ограничения, налагаемого постоянством валентных углов и неполной свободы вращения около С—С-связи, но все же каждая линейная макромолекула стремится свертываться возможно более.

Если к концам такой цепи или системы цепей приложить растягивающее усилие, то они начнут развертываться, не меняя расстояний между отдельными звеньями цепи, прочно

соединенными друг с другом химическими связями. Вытягивание линейных молекул в одном и том же направлении ориентирует их относительно друг друга. Происходящее при этом уменьшение энтропии сопровождается выделением тепла.

После снятия внешнего напряжения тепловое движение стремится снова нарушить ориентацию и разупорядочить полимерные молекулы, они вновь принимают изогнутую форму и свертываются в клубок, поглощая тепло.

Максимальное значение высокоэластической деформации цепочки определяется ее длиной L_1 в развернутом состоянии (а значит и степенью полимеризации) и ее размерами в свернутом виде.

Начиная с достаточно больших удлинений (для резины примерно в 2 раза), у всех полимеров становится заметным связанное с ориентацией уменьшение объема. За этим легко следить по появлению оптической анизотропии. У некоторых веществ, например натурального каучука, полихлоропрена и т. д., рентгенограммы в этих условиях дают интерференционную картину, аналогичную наблюдаемой у кристаллических веществ. Однако удлинение до 200% приводит только к изменению формы и энтропии при сохранении постоянного объема. Поэтому в данном случае могут быть применены общие статистические законы, аналогичные тем, которые развиты для газового состояния.

Поведение подобной напряженной системы определяется изменением свободной энергии F, которая для газа выражается как

$$F(vT)=u(vT)-TS(vT), \qquad (13)$$

где u — потенциальная энергия;
v — объем;
T — абсолютная температура;
S — энтропия.

Аналогично этому для полимерных цепей получается

$$F(LT)=u(LT)-TS(LT), \qquad (14)$$

где L — длина растянутой цепи.

В последнем случае напряжение выражается как

$$\sigma_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial L}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T, \qquad (15)$$

т. е. получается уравнение, аналогичное газовому, если L заменить на объем и σ_1 на отрицательное давление p. В обоих случаях внутренняя энергия практически не зависит от объема и формы.

Конечно, здесь, так же как и для газов, теория рассматривает идеальный случай. Однако пользуясь этим методом, удается выяснить основные закономерности явления.

Энтропия S определяется изменением вероятности конфигурации макромолекул при данном удалении друг от друга концов цепочек, т. е. $S = k \ln \varphi(z)$, где $\varphi(z)$ — частичная функция распределения, а именно — относительное число конфигураций каждой цепи, связанное с удалением ее концов.

Так как потенциальная энергия u не зависит от L, то для силы упругости получаем

$$\sigma_1 = -kT \frac{d}{dL}[\ln \varphi(L)]. \qquad (17)$$

Для функции распределения конфигураций при условии растяжений, меньших по сравнению с полным вытягиванием цепочки, можно применить формулу Гаусса, что дает

$$\varphi(L) = Ae^{-\frac{(\Delta L)^2}{2(\bar{L})^2}}, \qquad (18)$$

где $(\bar{L})^2$ выражает собой средние квадратичные размеры цепи. Для одиночной цепи $(L)^2 = nl^2$, где l является средней проекцией длины l_0 элементарного звена на ось молекулы (n — число звеньев). Подставляя в уравнение (17) значение $\varphi[L]$ из (18), можно написать

$$\sigma_1 = -kT \frac{d}{dL}\left(\ln Ae^{\frac{-\Delta L}{(\bar{L})^2}}\right) = kT \frac{\Delta L}{(\bar{L})^2} = kT \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{L}, \qquad (18a)$$

где $\frac{\Delta L}{L}$ — относительное удлинение.

Для перехода от силы к напряжению σ необходимо σ_1 отнести к площади сечения (L^2) макромолекулярной цепи, т. е.

$$\sigma = kT \frac{1}{L^3} \frac{\Delta L}{L}. \tag{19}$$

Далее принимается допущение о том, что поведение всего пучка, образующего полимер, совершенно подобно поведению каждой отдельной цепочки. В этом случае напряжение, приходящееся на единицу площади сечения полимерного образца, такое же, как и индивидуальной макроцепи. Таким образом, если σ выразить в килограммах, а L — в сантиметрах, то напряжение, возникающее в растянутом полимере, выразится в килограммах на квадратный сантиметр.

Уравнение (19) дает возможность определить модуль высокоэластической деформации E_3. Для этого напряжение σ нужно разделить на относительное удлинение $\frac{\Delta L}{L}$, т. е. $E_3 = kT \frac{1}{L^3}$.

Величина $\frac{1}{L^3}$ равна примерно числу n макромолекул в кубическом сантиметре,* или окончательно

$$E_3 = n\,kT = \frac{\rho N}{M} kT, \tag{20}$$

где N — число Авогадро, ρ — плотность и M — молекулярный вес полимера.

Основной особенностью рассмотренной нами кинетической теории каучуков является утверждение о том, что упругие свойства высокоэластических веществ полностью обусловлены тепловым движением, дезориентирующим вытянутые макроцепочки. Сами по себе полимерные цепи не обладают упругостью. Они подобны не металлическим пружинам,

* Это, конечно, является грубым приближением. Макроцепочки расположены не в виде отдельных свернутых клубочков, а пронизывают друг друга. Поэтому удельный объем, приходящийся на каждую цепь, меньше, чем $\frac{1}{L^3}$.

а цепям, отдельные звенья которых шарнирно связаны друг с другом. Растягивая резину, мы совершаем работу только против теплового движения, и вытянутый эластомер сокращается только потому, что броуновское движение стремится дезориентировать звенья вытянутой макромолекулы. При этом тепловое движение совершает работу, связанную с максимальным увеличением энтропии.

Непосредственным следствием всех кинетических теорий является прямая пропорциональность между модулем высоко-

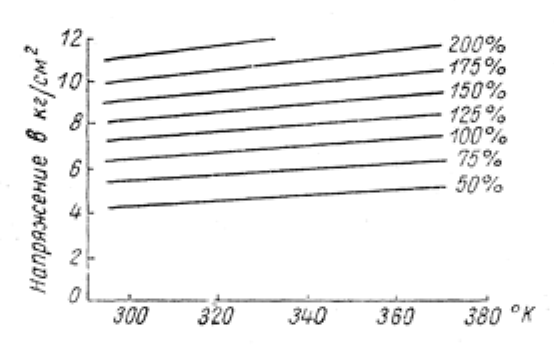


Рис. 90. Напряжение как функция температуры нагревания резины при постоянной деформации. (По Гуту[46]).

На кривых помечены проценты заданной деформации.

эластической деформации и абсолютной температурой (уравнение (20)). Это следствие вытекает из экспериментально установленного положения о том, что свободная энергия деформированного эластомера изменяется только за счет энтропийного члена равенства (15).

Опыт полностью подтвердил данный вывод теории. Как показали результаты измерений, модуль высокоэластической деформации действительно возрастает с абсолютной температурой. Например, если резину закрепить с обоих концов последовательно с динамометром и нагревать, то напряжение в образце линейно увеличивается с ростом T (рис. 90). В этом отношении развитая Гутом, Марком[47] и Куном[110] кинетическая теория высокой эластичности хорошо согласуется

с опытом, несмотря на грубые приближения, допущенные при расчете основных формул.

Иначе обстоит дело со вторым следствием теории, устанавливающим прямую пропорциональность между модулем высокоэластической деформации и молекулярным весом. Данные опыта стоят в противоречии с этим утверждением, а именно: при малых степенях полимеризации модуль высокоэластической деформации E_3 возрастает с увеличением P. Однако начиная с P, равного примерно 200, кривая зависимости $E_3 = f(P)$ стремится к насыщению. В дальнейшем E_3 перестает зависеть от P, сохраняя значение E_3 около 10—30 кг/см^2 для линейных полимеров. Как это показано ниже, подобная зависимость соблюдается и для других характеристик эластомера.

Поэтому абсолютное значение E_3, вычисленное по формуле (20), может служить критерием только того, что при некоторых разумных значениях M сохраняется правильный порядок величины E_3. Подставляя в уравнение (20) $\rho = 1$, $N = 6 \cdot 10^{23}$, $k = 1.4 \cdot 10^{-16}$ и $T = 300$, получаем E_3, равное примерно 2.5 кг/см^2 при $M = 10^4$. Начиная с этого значения молекулярного веса, полностью проявляются особые характеристики высокомолекулярных веществ. Однако у многих полимеров M достигает значений порядка миллиона, при сохранении примерно тех же значений E_3, что и при $M = 10^4$, что приводит к расхождению с теорией в тысячи раз.

При выводе своих формул Кун вводил множитель 7. Как видно из сказанного выше, это не спасает положения.

Дальнейшее развитие кинетической теории высокой эластичности Марком, Гутом, Джемсом, Трелоаром, Уоллом[47], Бартеневым[7] и т. д. проводилось с учетом взаимного перепутывания макромолекулярных цепочек и образования пространственной структуры. В этих теориях в качестве модели эластомера рассматривается пространственная сетка, узлы которой перемещаются одновременно с его удлинением. При малых степенях полимеризации эластичность растет в связи с увеличением длины самой цепи. Дальней-

шее уменьшение E_3 ограничивается зацеплениями. Величина отрезков, отсекаемых узлами в больших полимерных цепях, мало зависит от длины самих цепочек. Эти соображения объясняют насыщение кривой $E_3 = f(P)$.

Известен ряд попыток теоретически обосновать вид кривой зависимости напряжения эластомера от деформации и сопоставить вычисленные и экспериментальные кривые. В сущности это сводится к подбору соответствующих коэффициентов. Основным стремлением указанных авторов в последнее время является уточнение кинетической теории высокой эластичности полимеров. При этом, однако, сохраняются ошибки, связанные с применением газовой теории к каучуку.

Пренебрежение ограничением вращения около C—C-связи, равно как и силами взаимодействия между цепями, позволяет проводить лишь качественные аналогии между эластомерами и газами. Попытки уточнить формулу путем введения новых математических расчетов так же мало перспективны, как и применение газовых законов к жидкости. Поэтому мы ограничились краткими и наиболее простыми представлениями о высокоэластической природе полимеров. Эти представления выделяют наиболее существенные черты явления и, что особенно важно, значение теплового движения в природе высокоэластической деформации. Вместе с тем изложенные представления объясняют, почему высокая эластичность наблюдается только у высокомолекулярных веществ.

В этом отношении взгляды, развитые Марком, Гутом, Куном и др., явились прогрессивными. Однако, как верно указывают Бреслер и Френкель[19], одно из основных положений подобных теорий, а именно — полная свобода вращения радикалов, произвольно и неправильно. Действительно, свойства твердых тел определяются силами молекулярного взаимодействия. Поэтому совершенно недопустимо полное пренебрежение этими силами и уподобление конденсированных систем газам. Ссылаясь на непосредственные измерения Кистяковского, Бреслер и Френкель указывают на то, что

вращение около C—C-связи для этана с переходом из транс- в цисформу ограничено энергетическим барьером u порядка 3000 кал/моль, что отвечает величине, равной примерно $5\,kT$, и для бутана $u=3600$ кал/моль, т. е. около $6\,kT$ при обычных температурах.

Наличие барьера резко уменьшает вероятность поворота отдельных звеньев относительно друг друга или, что то же самое, увеличивает жесткость цепи. Если сместить какое-либо звено, то это должно вызвать изменение расположения его соседей на определенном участке цепи. Подобная корреляция постепенно затухает, так что на некотором расстоянии b она полностью нарушается и дальнейшие части цепи можно считать полностью свободными по отношению к звену, принятому за начальное. Таким образом, благодаря наличию корреляции свободными следует считать уже не отдельные звенья, а целые участки, как если бы длина каждого звена l возросла, а их число n_0 уменьшилось в a раз и стало равным $n_1=\frac{n_0}{a}$, причем $b=al$. Чем больше величина потенциального барьера, ограничивающего свободное вращение, тем на более далекое расстояние b распространяется действие корреляции, тем жестче макромолекула и тем значительнее ее форма должна отличаться от шарообразной.

Уже Кун[119] указал, что постоянство валентных углов не позволяет полимерной цепочке свернуться в правильный клубок, но допускает образование несколько вытянутого эллипсоида.

Если около одного конца полимерной цепи, как из центра, описать сферу с радиусом r, то вероятность того, что противоположный конец окажется на расстоянии между r и dr, равна

$$\left(\frac{3}{2\pi R_S^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2}\left(r^2/R_S^2\right)} 4\pi r^2\,dr,$$

где R_S^2 — квадрат среднего расстояния между концами. При этом

$$R_S^2 = n_0 l^2 \frac{1 + \cos\varphi}{1 - \cos\varphi} = b^2 n_0,$$

т. е. $b = \sqrt{l^2 \frac{1 + \cos\varphi}{1 - \cos\varphi}}$, где φ — валентный угол.

Введение потенциального барьера u приводит к дальнейшему уменьшению влияния теплового движения в отношении $\frac{u}{kT}$ и соответственному увеличению размеров эффективного звена. Таким образом b возрастает, а n уменьшается в $\frac{u}{kT}$ раз. Так как b в выражении для R_S^2 входит в квадрате, а n линейно, то R_S^2 следует увеличить в $\frac{u}{kT}$ раз, чтобы получить истинное значение квадрата среднего расстояния R^2, причем $\frac{R^2}{R_S^2} = \frac{u}{kT} = a$ и равно числу звеньев, входящих в корреляционный участок полимерной цепи ($b = al$).

Пользуясь методом рассеяния света (см. „Дополнение 4"), Цимм определил размеры макромолекул полистирола разной степени полимеризации и в различных растворителях. Это позволило Бреслеру определить значение u, так как отношение квадратов размеров $\left(\frac{R^2}{R_S^2}\right)$, найденных экспериментально R и вычисленных по Куну R_S, равно $\frac{u}{kT} = a$. Вместе с тем можно было бы проверить правильность сделанных предпосылок. Величина потенциального барьера определяется энергией взаимодействия соседних радикалов и типом связи. Поэтому она не должна зависеть от молекулярного веса, хотя и может варьировать при переходе от одного растворителя к другому. Действительно, как показывают данные, приведенные в табл. 6, отношение $\frac{u}{kT}$ сохраняет одинаковое значение у полистиролов обоих молекулярных весов в одних и тех же растворителях. По мере перехода к худшим растворителям, т. е. к таким, с молекулами которых уменьшается взаимодействие радикалов полимера, происходит снижение u

от

$$u = 13 \cdot 2 \cdot 300 = 7800 \text{ кал/моль}$$

до

$$u = 4 \cdot 2 \cdot 300 = 2400 \text{ кал/моль}.$$

Из данных табл. 6 видно, что размеры корреляционных участков могут достигать величины, равной 13 звеньям.

Таблица 6

Анализ данных Цимма[197] *по определению формы частиц полистирола в растворе.* (По Бреслеру)

Растворитель	Температура, в °Ц	Молекулярный вес	Размер частиц по опытам Цимма R_1, в Å	Число звеньев в корреляционном участке $\frac{R^2}{R_s^2} = \frac{u}{RT}$
1-й образец ($R_s = 350$ Å)				
Толуол	20	696000	1285	13
„	67		1220	12
Бутанон (этилметилкетон)	20	732000	887	6.5
„	67		828	5.3
Смесь:				
87% бутанона . . .	20	771000	745	4.5
13% пропилового спирта	67		764	4.8
		Средн. 733000		
2-й образец ($R_s = 770$ Å)				
Толуол	20	890000	2680	12
„	67		2520	11
Бутанон	20	420000	1900	6.0
Смесь:				
87% бутанона . . .	20	420000	1490	3.7
13% пропанола . . .	67		1585	4.15
		Средн. 580000		

Наличие потенциального барьера объясняет и степенную зависимость времени релаксации полимеров. Скорость v высокоэластической деформации определяется возможностью взаимных перемещений участков цепей относительно друг друга и зависит от соотношения между энергией межмолекулярного взаимодействия и энергией теплового движения.

Полагая $v = \frac{dS}{dt} = Ae^{\frac{-u}{kT}}$, где u — энергетический барьер, который необходимо преодолеть каждому звену макромолекулы, для того чтобы переместиться от одних соседей к другим, получаем экспоненциальную зависимость скорости высокоэластической деформации от температуры. Время релаксации выражает собой среднее время, в течение которого сохраняется заданный извне порядок внутри каждого элементарного объема. Внешнее механическое поле делает более вероятным и перемещение отдельных звеньев макромолекул и, следовательно, их ориентацию в направлении поля. Степень ориентации пропорциональна удлинению (рис. 91). При больших растяжениях, выше 300%, в отдельных областях вытягивающихся цепей образуются хорошо ориентированные участки, формируются кристаллитные области. Этот процесс связан с добавочным выделением тепла и изменением не только энтропии, но и изменением объема и потенциальной энергии. С увеличением удлинения число и упорядоченность кристаллитных областей вначале растет и затем постепенно достигает насыщения. В отличие от спонтанной кристаллизации (без растяжения) в данном случае кристаллы расположены не в беспорядке, а ориентированы преимуще-

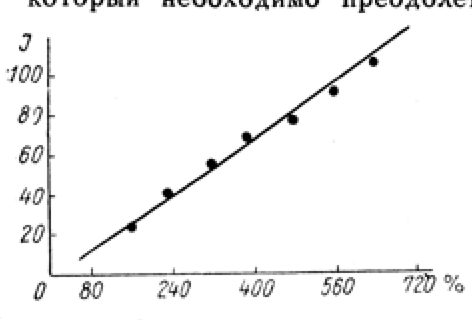


Рис. 91. Зависимость интенсивности J интерференционного кольца дебаеграмм натурального каучука от относительного удлинения $\frac{\Delta L}{L}$ %. (По Мейеру[143]).

ственно вдоль оси растяжения. Механическое вытягивание полимерных цепочек, противодействующее дезориентирующему действию теплового движения, способствует как начальной стадии ориентации, так и кристаллизации. Поэтому при снятии внешнего напряжения тепловое движение вновь дезориентирует макромолекулы, что в свою очередь приводит к сокращению длины и возвращению к первоначальной равновесной форме образца с одновременным поглощением тепла. Таким образом, резина является своего рода механизмом, позволяющим превращать механическую энергию в теплоту при растяжении и теплоту в механическую энергию при обратном сокращении. Следует отметить, что большой тепловой эффект, связанный с ориентацией резин, и обратимость описанных явлений были использованы Джоулем в качестве одного из примеров при определении механического эквивалента тепла. В связи с этим тепловыделение при ориентации резин в результате растяжения получило название „Джоуль-эффекта". На рис. 92 представлена зависимость теплоты, выделяющейся при удлинении и соответственно поглощаемой при сокращении резины.* Крутой подъем кривой при удлинении свыше 500% отвечает проявлению кристаллизационных процессов. При медленном растяжении и сокращении резины количества выделяемого и поглощаемого тепла практически равны друг другу.

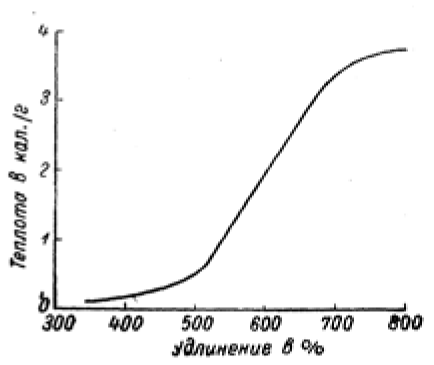


Рис. 92. Зависимость теплоты, выделяющейся при растяжении резины, от удлинения. (По Гуту [46]).

Однако в обычных условиях механических испытаний и технического использования резин часть энергии тратится

* В отличие от упругой деформации твердых тел в данном случае тепло выделяется при растяжении и поглощается при сокращении.

необратимо на внутреннее трение и переходит в тепло. Поэтому на кривых зависимости между напряжением эластомеров и их деформацией наблюдается петля гистерезиса, площадь которой выражает собой необратимую часть механической энергии, расходуемую на теплообразование. При быстро переменных нагрузках количество тепла, выделяемого за счет подобных механических потерь, бывает достаточно велико и может вызвать сильный нагрев резины. Так, например, обстоит дело в автомобильных покрышках, особенно при больших скоростях: при 60 км/час температура шин может достигнуть 100° Ц. Вместе с тем нагрев вреден, так как он снижает прочность резины. Поэтому величина механических потерь является важной характеристикой качества резины.

Механические потери имеют релаксационный механизм. Их значение зависит как от температуры (времени релаксации), так и от скорости деформации. Таким образом измерительная аппаратура должна обеспечивать возможность определения механических потерь при разных температурах и скоростях нагрузки.

Подобный прибор был сконструирован и внедрен в технику Корнфельдом[110, 108] (рис. 93). В середине тонкой стальной балки *1*, опертой на две колонки *5—5*, закреплены груз *2* и динамометрическое кольцо *3*. Снизу кольцо *3* опирается на пуансон *4*. Образец помещается в латунную чашечку *7*, закрепленную на винте *8*. Подъемом винта образец поджимается к динамометру *3*.

Для создания периодических деформаций на верху груза закреплен эксцентрик *6*, приводимый во вращение электромотором. Изменяя число оборотов, легко войти в резонанс. В этом случае частота колебаний задается всецело упругостью балки и суммарным весом прикрепленных к ее середине частей, а амплитуда колебаний зависит от массы груза и эксцентриситета эксцентрика.

Изменение деформирующего усилия определяется деформацией динамометра *3*, которая регистрируется поворотом

шарнирно скрепленного с кольцом зеркала. Аналогичным образом деформация образца индицируется поворотом другого зеркала, вращающегося в перпендикулярной плоскости по отношению к первому. Отражение луча света от обоих зеркал рисует петлю гистерезиса на матовом стекле или фотобумаге, как это схематически изображено на рис. 94. Отношение площади петли к площади описанного около нее прямоугольника может служить характеристикой механических потерь, т. е. отношением работы теплообразования ко всей произведенной работе.

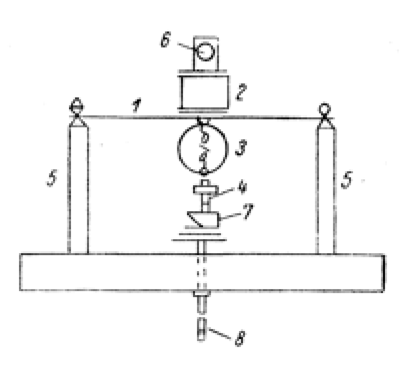


Рис. 93. Общий вид прибора Корнфельда [110] для измерения механических потерь высокоэластичных материалов.

Описанная аппаратура позволяет определить также и полный модуль упругости E. Действительно, если E образца очень велик по сравнению с модулем динамометра, то деформируется практически только последний. Поэтому вращается лишь связанное с ним зеркало, и отраженный луч чертит прямую, отвечающую одной из осей координат. Это наблюдается при сильном охлаждении. Наоборот, при условии ничтожной жесткости образца по сравнению с динамометром, прямую чертит другое зеркало; оно рисует вторую координату, перпендикулярную первой. Наклон оси эллипса определяется соотношением модулей образца и динамометра. Рис. 95 иллюстрирует изменение модуля и петли

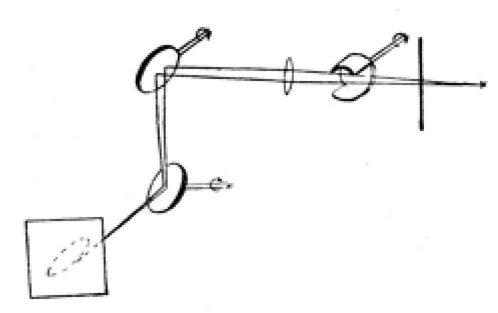


Рис. 94. Ход светового луча в приборе Корнфельда. (По Корнфельду и Поздняку [110]).

гистерезиса резины при охлаждении. При —43° Ц время релаксации высокоэластической деформации так велико, что упругость резины определяется только значением модуля, отвечающего упругой деформации. Поэтому деформируется практически только динамометр, потери ничтожны, и зеркало динамометра чертит прямую, параллельную в данном случае оси абсцисс. По мере нагревания начинает проявляться высокоэластическая деформация, и значение измеряемого модуля падает. Это в свою очередь сопровождается проявлением петли гистерезиса с одновременным ростом его площади и изменением наклона главной оси эллипса. При температуре, отвечающей соотношению $\tau = \frac{1}{\omega}$, где τ — время релаксации, а ω — частота периодической деформации, механические потери достигают максимума и затем постепенно падают. Модуль, конечно, все время продолжает уменьшаться. Рис. 96 иллюстрирует температурную зависимость механических потерь каучука и резины.

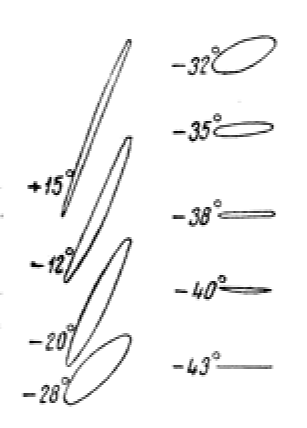


Рис. 95. Петли механического гистерезиса резины из натурального каучука с 3% серы при разных температурах (проставлены около петель). (По Корнфельду и Поздняку [110]).

Результаты измерения механических потерь ($\sin \delta$) в зависимости от ω приведены раньше.

В заключение следует еще отметить, что высокоэластическая деформация проявляется в определенных условиях и у простых аморфных тел, хотя и в несравненно меньшей степени, чем у полимеров.

Рассмотрим общую картину этого явления.

При наличии только упругой и пластической деформации зависимость полной деформации S от времени t наложения постоянной нагрузки должна была бы иметь вид, изображенный на рис. 97. В момент A приложения внешнего напряже-

ния развивается упругая деформация со скоростью звука $S_1 = AB$, отвечающая значению $\frac{1}{E}$, где E — модуль упругости вещества. Одновременно протекает пластическая деформация $S_2 = BC$, величина которой пропорциональна времени, т. е. $\frac{dS_2}{dt} = \text{const}$. Наклон прямой BC определяет вязкость вещества. Если в момент t_1 выключить внешнюю силу, то за счет

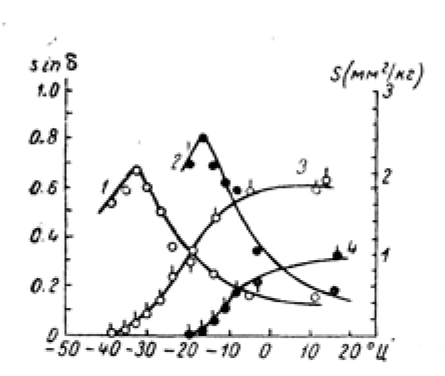


Рис. 96. Температурная зависимость механических потерь каучука (кривая *1*) и резины (кривая *2*), а также их высокоэластической деформации (кривые *3* и *4*). (По Корнфельду и Поздняку[110]).

Рис. 97. Схематическое изображение зависимости полной деформации S от времени t приложения нагрузки при наличии только упругой и пластической деформации.

упругой деформации тело сократится на величину $CG - CD$, после чего все напряжения должны исчезнуть. $DG = CG - CD$ выражает собой пластическую деформацию S_2.

На самом же деле в области большей вязкости (от 10^{10} до 10^{13} пуаз) наблюдается иная картина, изображенная на рис. 98. Величины AB и CD тоже отвечают обычной упругости. $B'C$ характеризует процесс пластической деформации.

Но наряду с этим наблюдаются дополнительные участки обратимой деформации (BB' при нагрузке и DD' при разгрузке), которая в определенных температурных интервалах

трудно отделима от обычной упругой деформации $AB=CD$. Таким образом полная деформация S в этом случае выражается в виде суммы $S=S_1+S_2+S_3$, где S_1 — упругая деформация, S_2 — пластическая и S_3 — новый тип тоже обратимой деформации, резко отличающийся от S_1 по своему физическому механизму, а именно:

1. Деформация S_1 развивается со скоростью звука и мало зависит от температуры; $\frac{dS_3}{dt}$ резко меняется с T. При этом в температурной области ниже T_g скорость ее очень мала, так что модуль упругости определяется полностью величиной S_1 (вязкость велика).

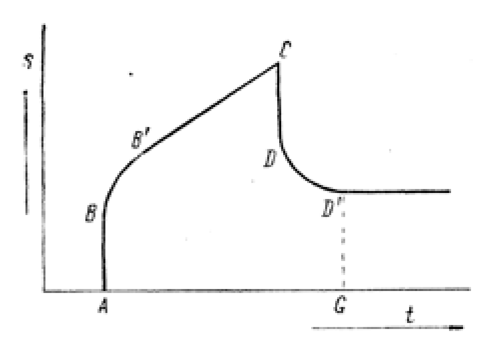


Рис. 98. Реально наблюдаемая зависимость $S=f(t)$ у простых аморфных тел.

Обратимая деформация S_3 по своему проявлению протекает в простых аморфных телах совершенно аналогично высокой эластичности полимеров. Это ясно видно из рис. 99, на котором изображено развитие S_3 в фенолфталеине, измеренное при разных температурах, по раскручиванию деформированного цилиндра.

Кривые рис. 99 подобны кривым рис. 80 и 81 для резины и эбонита. Температурная зависимость времени релаксации τ тоже близка к экспоненциальной (рис. 100).

Следует полагать, что механизм, лежащий в основе упругой деформации S_3 простых аморфных тел, заключается также в обратимых взаимных перемещениях отдельных молекул. Однако отсутствие длинных полимерных цепей лишает возможности развития больших обратимых деформаций. Поэтому высокая эластичность отсутствует у простых аморфных тел или, вернее, проявляется в зародышевом состоянии. О близком подобии обоих явлений говорит также и неболь-

шое значение модуля E_3 обратимой деформации S_3, а именно: E_3 во много раз меньше, чем E_1 упругой деформации тех же веществ.

Уменьшение времени релаксации τ низкомолекулярных веществ неизменно сопровождается падением вязкости, как это отчетливо видно на рис. 84 (в опытах Каргина и Соголовой), что затрудняет определение модуля E_3. Это удается

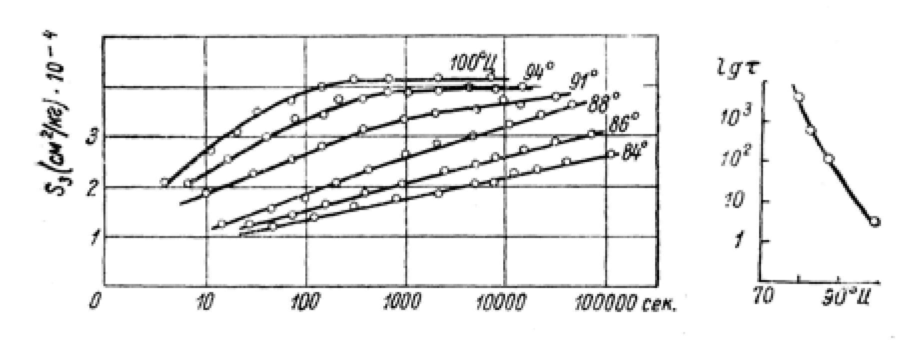


Рис. 99. Рис. 100.

Рис. 99. Зависимость установления полной деформации $S_3 \cdot 10^{-4}$ фенолфталеина от времени приложения нагрузки. (По Кобеко и Кувшинскому [92])

Рис. 100. Температурная зависимость логарифма времени релаксации $\lg \tau$ от температуры для фенолфталеина (по кривым рис. 99).

провести только у высокомолекулярных веществ, макроскопическая вязкость которых в интервале (и выше) размягчения очень велика.

Деформацию простых аморфных тел можно сравнить с зарядкой и разрядкой электрического конденсатора при параллельно включенном сопротивлении R. Общее количество электричества Q, расходуемое на зарядку конденсатора, складывается из Q_1 — количества, отвечающего емкости конденсатора, и Q_2 — количества, прошедшего через сопротивление R. При разрядке же часть количества электричества Q_2 уводится благодаря току утечки через сопротивление R.

Таким образом измерение Q не дает еще возможности судить о значении и емкости конденсатора.

Аналогично этому не удается определить полную деформацию веществ, обладающих заметной текучестью, так как напряжения непрерывно рассасываются как при нагрузке, так и разгрузке за счет пластической деформации образца.

У низкомолекулярных веществ температурное изменение вязкости и времени релаксации высокоэластической деформации примерно одинаково. Это делает практически невозможным определение истинного значения S_3 и E_3.

Модуль упругости E_1 измерить просто. Для этого достаточно найти его значение ниже T_g, где S_2 и S_3 малы и ими можно пренебречь.

Следует отметить, что если не учитывать явления высокоэластической деформации, то можно получить нелепую зависимость вязкости от температуры. Так, например, в области проявления S_3 некоторые авторы, смешивая ее развитие с пластической деформацией, считали, что в определенном температурном интервале близ T_g вязкость уменьшается с понижением температуры.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

РЕЛАКСАЦИЯ ОБЪЕМА ПРИ ЗАСТЕКЛОВАНИИ

Изучение температурной зависимости объема и коэффициента расширения привело к результатам, очень важным для понимания механизма теплового движения в жидкостях и эластомерах, а также процесса затвердевания этих веществ Вместе с тем подобные исследования позволили впервые установить возможность равновесного состояния аморфной модификации ниже температуры плавления.

На рис. 101 приведена температурная зависимость объема v полистирола при разных скоростях охлаждения $\left(\frac{dv}{dt}\right)$. Как видно из чертежа, $v=f(T)$ испытывает перегиб, температура которого тем ниже, чем больше $\frac{dv}{dt}$. Это связано с тем, что при больших значениях вязкости η и времени релаксации τ молекулы не успевают переупаковываться так, как этого требует равновесное состояние. Полимер затвердевает, имея структуру, отвечающую более высокой температуре. Если же охлаждение вести медленно, то элементарные ячейки могут перестраиваться при более низкой T, что сказывается в перемещении всей кривой влево по температурной шкале. Время установления равновесной структуры растет с понижением температуры в соответствии с уравнением

$$\tau=\tau_0 e^{\frac{u}{kT}}.$$

Для того чтобы достигнуть равновесного состояния при большом времени релаксации, необходимо отжигать образец тем дольше, чем больше значение τ. Релаксационный характер установления равновесной структуры присущ всем аморфным веществам как простым, так и полимерным.

На рис. 101—104 приведены кривые релаксации объема полистирола, селена и показателя преломления n силикатного

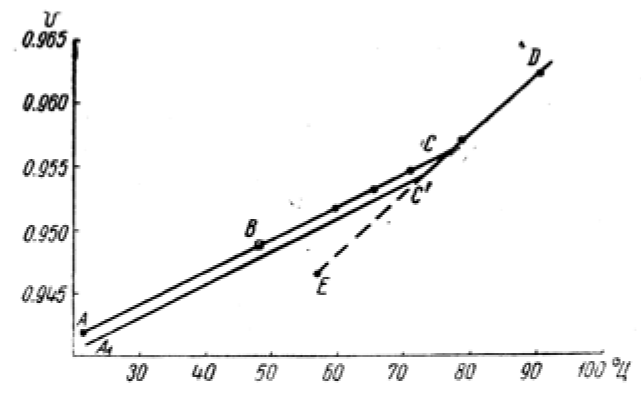


Рис. 101. Температурная зависимость объема полистирола ($M = 200\,000$). (По Альфрею, Гольдфингеру и Марку [6]).

Кривая $ABCD$ отвечает резкому охлаждению; кривая $A'C'D$ — охлаждению со скоростью 0.2° в минуту. Точка E получена для образца, подвергавшегося длительному отжигу.

стекла в результате их отжига. Если при каждой температуре аморфные тела отжигать так долго, чтобы равновесие успело установиться, то перегиб кривых $v = f(T)$ исчезает (рис. 101 и 105).

Стожаров [176] исследовал температурную зависимость показателя преломления силикатных стекол при разных скоростях охлаждения. Время от времени Стожаров останавливался на разных точках кривой и длительно выдерживал стекло при одной и той же температуре (отжигал его). При этом он непрерывно следил за изменением показателя преломления n, по которому можно было судить об изменении объема v.

Результаты его опытов изображены на рис. 106. Область слева от центральной прямой $G—G$ отвечает следующей постановке опыта: стекло быстро охлаждалось до определенной температуры и подвергалось длительному отжигу. Область, расположенная правее $G—G$, соответствует противоположным условиям эксперимента. Стекло длительно

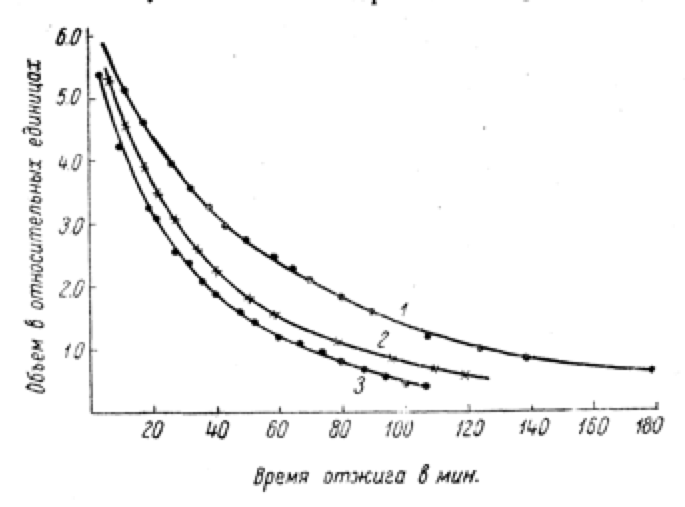


Рис. 102. Релаксация объема полистирола ($M = 200\,000$) во время отжига его при разных температурах. (По Альфрею, Гольдфингеру и Марку[6]).

Кривые: 1 отвечает отжигу при 60°; 2 — при 67°; 3 — при 73°.

отжигалось так, чтобы его структура могла перестроиться и приблизиться к равновесной при данной температуре. Затем такое отожженное стекло быстро нагревалось и длительно наблюдалось уменьшение n при $T = \text{const}$.

Как видно из рис. 106, в обоих случаях показатель преломления, а следовательно и удельный объем стекла,* стремился к одному и тому же предельному значению, отвечающему равновесному состоянию стекла при каждой температуре (прямая $G—G$).

* Изменение показателя преломления с температурой определяется изменением плотности.

Следует обратить особое внимание на то, что при резком нагревании отожженного стекла и длительном выдерживании его при более высокой температуре удельный объем постепенно увеличивается, стремясь к тому же пределу, что и в случае отжига резко охлажденного образца. Это свидетельствует о наличии равновесного состояния аморфных тел ниже температуры плавления T_g. Молекулярные переупа-

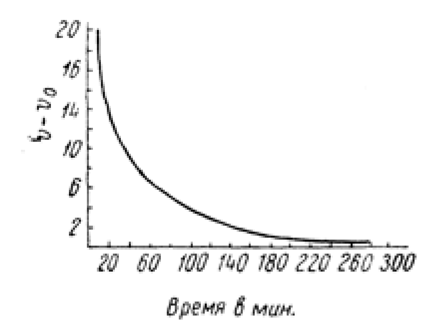


Рис. 103. Релаксация объема селена при отжиге. Образец резко охлаждался от 35 до 30.7° Ц, и наблюдалось длительное уменьшение объема с течением времени. (По Енкелю[64]).

По оси ординат отложена разность между измеренным в данный момент значением объема v и его значением v_0 (в относительных единицах), отвечающим отожженому образцу, т. е. $\Delta v = v - v_0$.

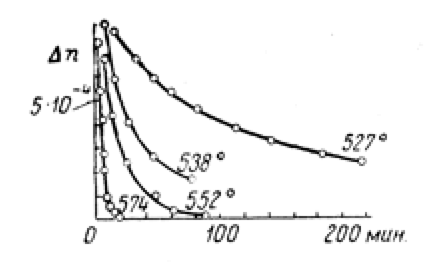


Рис. 104. Изменение показателя преломления Δn боросиликатного стекла с течением времени при разных температурах отжига (проставлены у кривых). (По Стожарову[176]).

ковки, приводящие к приобретению равновесной структуры стекла, ничего общего не имеют с процессами кристаллизации. Последние всегда приводят только к уменьшению удельного объема и притом необратимым путем. Поэтому отжиг стекла при любой температуре ниже T_g, при наличии кристаллизационного процесса или даже подготовительного к нему упорядочения молекул, может привести лишь к увеличению плотности, а следовательно и n. В данном же случае развивается обратимый процесс, приводящий в одних случаях к уменьшению, в других — к росту плотности.

Это еще раз убедительно доказывает, что переупаковка молекул жидкости и перестройка ее структуры никак не связана с кристаллизацией во всем температурном интервале. При переохлаждении жидкости в ней не происходит никакой подготовки к кристаллизации.

Совершенно такая же картина наблюдается у полимеров.

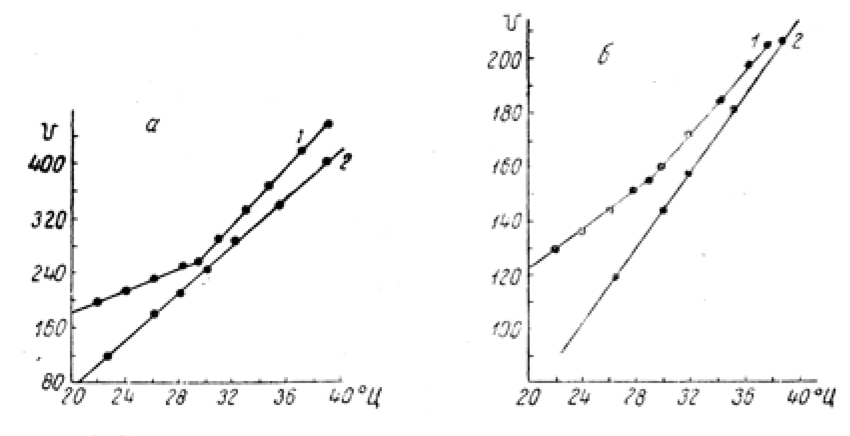


Рис. 105. Температурная зависимость объема v (в относительных единицах) селена (*а*) и канифоли (*б*). (По Енкелю[64]).

Прямые *1* отвечают обычной скорости охлаждения; прямые *2* сняты при длительном отжиге так, чтобы при каждой температуре успело установиться равновесное значение объема. Как видно, в этом случае исчезает характерный излом прямых.

У обоих классов веществ каждой температуре отвечает свое определенное координационное число или взаимное расположение соседей и, следя за изменением объема при отжиге, можно наблюдать, как молекулы постепенно переупаковываются, стремясь привести тело к равновесной при данной температуре аморфной структуре.

В связи с большой температурной зависимостью времени релаксации τ, как бы медленно ни охлаждать стекло или полимер, рано или поздно будет достигнута область температур, при которой время релаксации так велико, что достижение равновесной структуры практически невозможно. Начиная с этого момента закрепляется, закаляется струк-

тура, отвечающая более высоким температурам. Дальнейшая переупаковка молекул не может происходить из-за слишком больших значений τ, так что во всем интервале ниже этой температуры структура стекла не меняется. Как указано выше, это подтверждается рентгенографическим анализом.

Температура перегиба на кривых $v=f(T)$ коэффициентов расширения соответствует переходу от равновесной к закаленной структуре стекла. При обычных скоростях охлажде-

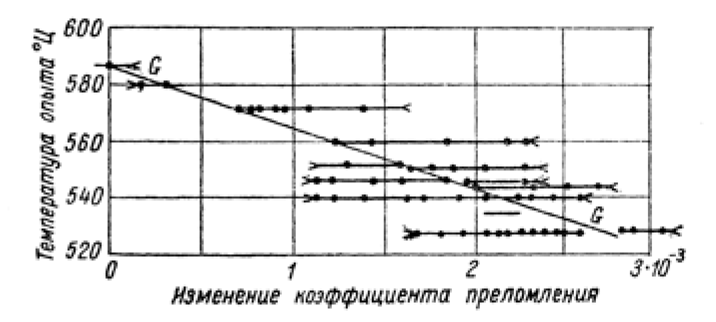


Рис. 106. Изменение коэффициента преломления Δn при разных температурах отжига (ось ординат). (По Стожарову [176]).

Стрелками указано направление изменения n как при отжиге после резкого нагрева (область справа от равновесной прямой $G-G$), так и после охлаждения (слева от $G-G$).

ния у простых аморфных веществ подобный перелом наблюдается при температуре, отвечающей $\eta=10^{13}$ пуаз и $\tau\simeq$ около 30 мин. Эта температура обозначается T_g. По аналогии место перегиба кривых $v=f(T)$ полимеров тоже стали обозначать как T_g.

Скорость охлаждения, по данным разных авторов, обычно мало варьирует. Поэтому переломы кривых температурной зависимости различных характеристик (объема v, теплостойкости c_p, статической диэлектрической проницаемости ε, и т. п.) стекол и полимеров наблюдаются примерно при одинаковых температурах. Благодаря резкой показательной зависимости $\tau=f(T)$ изменение скорости охлаждения в несколько раз смещает положение переломов всего на несколько градусов.

Подобное совпадение места перегиба кривых $v=f(T)$; $c_p=f(T)$; $\varepsilon=f(T)$; $n=f(T)$ и т. п. привело ряд авторов к ошибочному представлению о наличии в T_g фазовых переходов I или II рода.

Подобные фазовые переходы наблюдаются в кристаллах. Они характеризуются определенными температурными точками или узкими температурными областями и обусловливаются перестройкой дальнего порядка одновременно во всех элементарных ячейках с последующим закреплением новой структуры. Такой процесс требует наличия поверхности раздела фаз, вследствие чего он происходит только при наличии дальнего порядка. Перестройка любой элементарной ячейки кристалла неразрывно связана с точно такой же перестройкой всех ее соседей.

Фазовые переходы наблюдаются в тех случаях, когда существуют два резко различных состояния решетки, отличающихся как энергией, так и энтропией, характеризующихся разной степенью упорядоченности. (Например, различное расположение атомов в упорядоченных и неупорядоченных металлических сплавах или разная упорядоченность спинов в ферро- и парамагнитном состояниях).

Температурная зависимость свободной энергии $F=u-TS$ обеих фаз различна. При некоторой температуре T_K свободные энергии становятся равными друг другу и может осуществиться фазовый переход. Это же обстоятельство обусловливает и резкость точки превращения в противоположность размытому интервалу размягчения стекол и полимеров.

Фазовым переходом первого рода называется такой случай, когда при T_K энергии и энтропии обеих фаз различны. При переходах второго рода энергии равны, и резко изменяются только производные $\frac{du}{dt}$ (теплоемкость) и $\frac{dS}{dt}$. Однако, хотя энергии и равны, но параметры упорядоченности различны, причем обе фазы отделены друг от друга поверхностью раздела. Так как в стеклах таких поверхностей раздела фаз не существует, то к ним неприменимо понятие фаз.

На опыте легко отличить фазовые превращения от процессов постепенного размягчения стекол и полимеров. Действительно, положение T_K по температурной шкале определяется условием термодинамического равновесия. Поэтому оно не может зависеть от методики измерения, скорости и т. п., например частоты переменного напряжения при измерении диэлектрической проницаемости. Наоборот, изменение скорости процесса или времени измерения резко смещает интервал размягчения стекол.

Благодаря релаксационному механизму плавный перегиб кривых $v=f(T)$ и других характеристик наблюдается всегда в температурной области, в которой время воздействия или измерения и время релаксации примерно равны друг другу. Более того, релаксационные изменения свойств аморфных тел могут проявиться и при постоянной температуре, если изменять время воздействия или наблюдения.

Так, ранее было показано, что при $T=\text{const}$ у простых аморфных веществ и полимеров можно обнаружить как свойства твердого тела, так и жидкости, изменяя лишь частоту переменного механического напряжения и тем самым смещая T_g в область высоких и низких температур. Положение же точек переходов I и II рода не зависит от скорости измерения. Оно определяется только условием термодинамического равновесия.

Как будет показано в главе „Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери", в ряде кристаллов, например у льда, тоже наблюдаются релаксационные явления, которые также не имеют ничего общего с переходами I и II рода и резко от них отличаются по своим закономерностям.

Большое численное значение времени релаксации при затвердевании (около T_g) не позволяет молекулам перегруппироваться так, чтобы тело приняло равновесный объем. Это вызывает появление механических напряжений в стеклах, особенно при резком охлаждении. Наружные слои охлаждаются быстрее и затвердевают, когда внутрен-

няя часть тела еще не остыла. В процессе дальнейшего охлаждения продолжается сокращение внутренних слоев, чему препятствует внешняя затвердевшая корка. В результате этого внутренние слои стекла испытывают растягивающие усилия. Наличие механических напряжений в стеклах вызывает появление в них двойного лучепреломления. Поэтому при получении оптических стекол их длительно отжигают в области, близкой к T_g, для того чтобы они успели релаксировать. Процесс охлаждения стеклянной массы для астрономических линз проводится в течение многих месяцев.

Резкий нагрев стекла тоже вызывает появление механических напряжений в связи с неравномерностью распределения температуры, а следовательно и с различной скоростью изменения размеров вдоль образца. Это также приводит к растрескиванию образца.

Интересно отметить прием, который применяют стеклодувы, обрабатывая стекла на паяльной горелке. Вначале они осторожно нагревают изделие до появления желтого свечения, вызываемого парами натрия. Затем можно быстро нагревать стекло, не боясь растрескивания. Оказывается, что температура появления желтого свечения отвечает примерно T_g обычных силикатных стекол (около 450° Ц).

При охлаждении готовой детали ее долго выдерживают в коптящем пламени, пока она вся не закоптится. Это опять-таки связано с медленным прохождением температурного интервала близ T_g (около 450°). При более высоких температурах сажа не удерживается на стекле и сгорает. Появление копоти отвечает снижению температуры примерно до 430°.

При резком охлаждении стекол возникающие в них напряжения так велики, что вызывают растрескивание при малейшем внешнем воздействии. На этом основано получение так называемых батавских слезок. Это же явление Тамман[179] использовал для установления удобного метода определения T_g простых аморфных тел. Жидкость наливается на дно пробирки и охлаждается со скоростью примерно 2 градусов в минуту. Время от времени касаются поверхности

затвердевающей жидкости стеклянной палочкой, производя легкий нажим. Когда достигается температура, при которой возникающие при охлаждении напряжения не успевают рассасываться, стекло растрескивается. Температура растрескивания хорошо совпадает с T_g и может быть определена с точностью до 1—2° благодаря резкой зависимости τ от T.

Вместо нажима палочкой можно опустить в пробирку

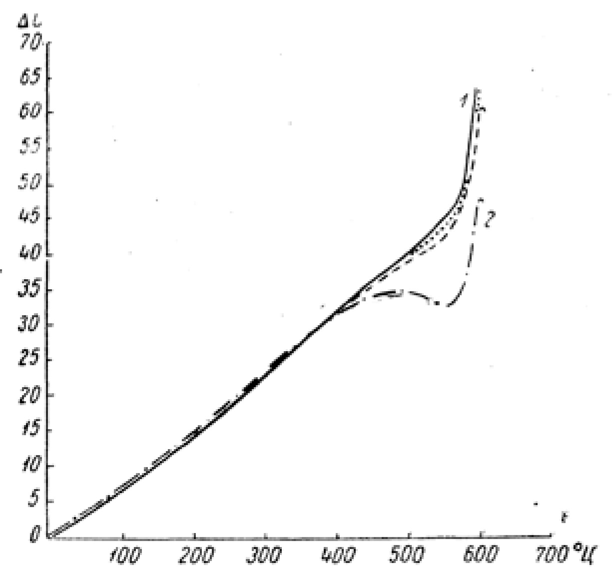


Рис. 107. Изменение удлинения стекла при медленном (кривая *1*) и резком (кривая *2*) нагревании.

дробинку и охлаждать жидкость с нею вместе. При T_g произойдет растрескивание около дробинки.

Возникновение объемных механических напряжений при резком подъеме температуры и рассасывание их при дальнейшем нагревании вызывает близ T_g появление изломов и горбов на кривых, изменения различных свойств стекол и полимеров при нагревании или охлаждении (рис. 107).

У высокомолекулярных веществ положение T_g зависит от молекулярного веса M только на начальных ступенях

полимеризации, так что $T_g = f(M)$ выражается кривой с насыщением (рис. 108). На рис. 109 приведены температуры растекания полимера α-метилстирола разного молекулярного веса. Эта температура значительно выше T_g, но общий вид зависимости остается тем же. Кривые $T_g = f(M)$ достигают насыщения около $\bar{P} = 100-200$. При данной степени полимеризации достигается постоянство и других свойств полимеров: удельного веса (рис. 110), модуля упругости, температуры хрупкости при ударных испытаниях и т. п. Это объясняется тем, что при достижении полимерной цепью достаточной длины прибавление дальнейших звеньев становится все менее и менее ощутимым. Действительно, в результате образования димера связь Ван-дер-Ваальса между двумя мономерными молекулами заменяется на химическую. При удвоении димера до тетрамера одна дополнительная химическая связь добавляется уже на четыре мономерных радикала и т. д. Следовательно, при удвоении макромолекулы со степенью полимеризации $P = 1000$ одна новая химическая связь приходится на 2000 мономерных единиц. Соответственно с этим и влияние новой связи должно составлять примерно 0.1% по сравнению со

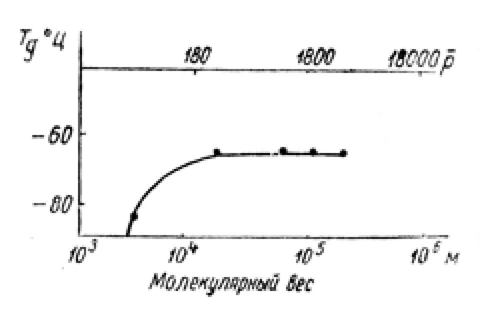


Рис. 108. Зависимость температуры размягчения полиизобутилена от степени полимеризации $\bar{P}$. (По Енкелю [64]).

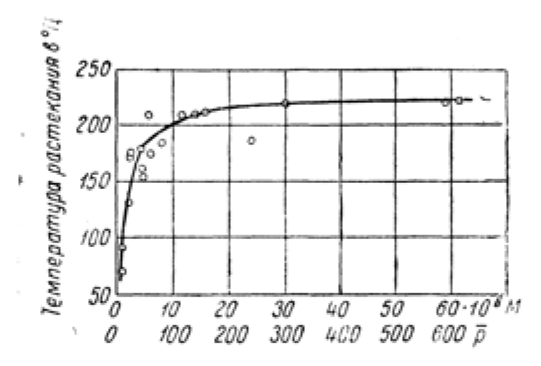


Рис. 109. Зависимость температур растекания полимера α-метилстирола от $\bar{P}$ и M. (По Хершбергеру, Рейду и Хелигману [194]).

случаем димеризации. Поэтому изменение удельного объема и других свойств полимеров происходит по затухающей кривой по мере увеличения степени полимеризации или молекулярного веса.

Начальный участок кривой, характеризующей связь между температурой затвердевания и степенью полимеризации, был уже приведен ранее (стр. 61 и рис. 24 в виде кривой изменения температуры плавления в гомологическом ряду углеводородов).

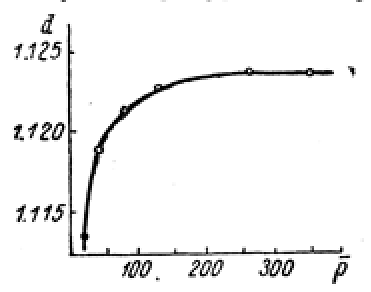


Рис. 110. Зависимость удельного веса *d* от степени полимеризации для продукта поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой. (По Флори [186]).

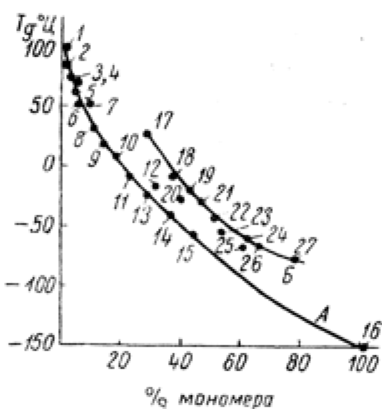


Рис. 111. Зависимость температуры размягчения T_g полистирола (кривая *A*) и полиметилметакрилата (кривая *Б*) разных молекулярных весов от процентного содержания мономера. (По Александрову и Лазуркину [3]).

Для полистирола отдельные точки на кривых отвечают следующим молекулярным весам: *1* — 42 0000, *2* — 420 000, *3* — 118 000, *4* — 23 500, *5* — 27 000, *6* — 266 400, *7* — 127 000, *8* — 279 400, *9* — 259 000, *10* — 420 000, *11* — 9450, *12* — 420 000, *13* — 9450, *14* — 420 000, *15* — 420 000, *16* — мономер. Для полиметилметакрилата: *17* — 123 000, *18* — 135 000, *19* — 123 000, *20* — 120 000, *21* — 20 000, *22* — 123 000, *23*—*24* — 123 000, *25* — 123 000, *26* — 116 000, *27* — 123 000.

Теплостойкость полимеров обычно характеризуется температурой, при которой наблюдается начало прогиба бруска при статической нагрузке и медленном нагревании. Она расположена близ T_g и тоже перестает зависеть от молекулярного веса, начиная примерно со степени полимеризации $\overline{P} = 100—200$. Еще раз отмечаем, что разница в ско-

рости охлаждения даже в два-три раза мало изменяет положение T_g в связи с большой крутизной зависимости $\tau = f(T)$.

Гораздо большее влияние в области высоких молекулярных весов оказывает присутствие хотя бы следов мономера или растворителей, сказывающихся на резком снижении теплостойкости полимеров. Александров и Лазуркин[3] показали, что T_g полистирола при $\bar{P} > 100$ не зависит от $\bar{P}$ и всецело определяется содержанием мономера. Результаты их опытов приведены на рис. 111, из которого следует, что все точки, независимо от значения P, ложатся на одну прямую, ход которой определяется только содержанием мономера.

Для понимания механизма затвердевания аморфных тел важно еще то, что прибавление мономера только смещает интервал размягчения, не изменяя формы его температурной зависимости. Это ясно видно из кривых температурного хода высокоэластической деформации пластифицированного и чистого полиметилметакрилата при разных измеренных частотах (рис. 87, стр. 142).

В случае совместно переохлаждающейся смеси или раствора двух или нескольких веществ молекулы всех компонентов образуют единую систему с одним средним временем релаксации при каждой температуре. Таким образом, если снимать температурную зависимость любой физической характеристики (объема диэлектрической постоянной и т. п.), то раствору всегда отвечают какой-то один средний интервал размягчения и свое время релаксации. При растворении молекулы каждого компонента теряют свою индивидуальность и образуют совместную новую, единую систему. Введение в полимер различных низкомолекулярных жидкостей только сдвигает интервал размягчения в сторону низких температур, т. е. уменьшает время релаксации системы. Форма же кривой остается прежней, так, как если бы перед нами были новые чистые вещества.

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Тепло Q, поглощаемое твердыми телами при нагревании, расходуется на увеличение энергии колебаний атомов и молекул, закрепленных в узлах элементарных ячеек. Измеряемой величиной является теплоемкость, или производная от поглощаемого тепла по температуре $c_p = \frac{dQ}{dt}$.

Согласно теории Дебая, значение теплоемкости при постоянном объеме (c_v) полностью определяется частотой собственных колебаний элементов кристаллической решетки и энергией теплового движения по формуле

$$c_v = 3k\left[\frac{12}{x^3}\int\limits_0^x \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}\right],$$

где $x = \frac{h\nu}{kT}$; h — постоянная Планка;
k — постоянная Больцмана;
ν — частота собственных колебаний;
T — абсолютная температура.

В согласии с опытом при низких температурах формула принимает вид

$$c_v = 464.5\left(\frac{T}{\theta}\right)^3,$$

где $\theta = \frac{h\nu}{k}$. При $T = 0$ c_v тоже стремится к нулю.

При температурах, удаленных от абсолютного нуля, c_v плавно возрастает, стремясь в пределе $T=\infty$ к $c_v=3R$. На рис. 112 показан общий температурный ход c_v.

В последнее время Тарасов развил теорию теплоемкости полимеров при низких температурах. При рассмотрении линейных макромолекул Тарасов[181] оперирует только силами главной валентности, пренебрегая межмолекулярным взаимодействием как более слабым. Энергия связи между химически соединенными друг с другом звеньями внутри полимерной цепочки велика. Этим обусловливаются высокие собственные частоты валентных и деформационных колебаний атомов и молекул. Следовательно, квантовые эффекты изменения теплоемкости подобных веществ должны проявляться даже при сравнительно высоких температурах.

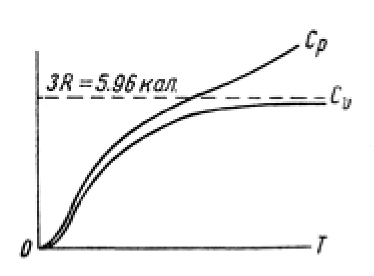


Рис. 112. Общий вид изменения c_v и c_p с температурой.

У макромолекулы со степенью полимеризации P и числом n атомов в каждом звене имеется всего nP колебательных степеней свободы, соответственно nP возможных типов стоячих, продольных и поперечных волн. При $nP=1000$ можно считать, что условие $n(\nu''-\nu')\ll kT$ соблюдается с достаточной точностью (ν'' и ν' — собственные частоты двух соседних колебаний) для всех частот. Это позволяет при подсчете полной колебательной энергии и теплоемкости заменить суммирование энергий собственных колебаний их интегрированием, т. е. применить метод Дебая.

В своих расчетах Тарасов вводит еще одно ограничение, связанное с тем, что рассматриваемая система (каждая отдельная макромолекула) обладает, хотя и большим, но все же несоизмеримо малым количеством степеней свободы по сравнению с числом Авогадро.

Учет макромолекулярности осуществляется введением, наряду с максимальной (дебаевской) частотой, также и

минимальной, или „макромолекулярной" частоты („частоты основного тона"). При этом допущении все колебательные степени свободы макромолекулы, или одного грамматома макромолекулы, оказываются уложенными в интервале частот $\nu_{min.}$—$\nu_{max.}$.

Произведя соответствующие подсчеты, Тарасов получил следующую общую формулу для теплоемкости линейных макромолекул

$$c_v = 6R\left(\frac{T}{\theta}\right)^{\theta/T}\int\limits_0 \frac{x\,dx}{e^x-1} - 3\frac{\theta}{T}\,e^{\frac{1}{\theta/T}} - 1.$$

Рис. 113. Кривая температурного хода теплоемкости при постоянном объеме, по Тарасову[181] (*1*), и кривая, вычисленная по Дебаю (*2*).

В этом выражении обозначения те же, что и в уравнении Дебая. На рис. 113 приведена расчетная кривая Тарасова (*1*) наряду с обычной кривой Дебая (*2*). Как видно из рисунка, кривая *1* расположена выше кривой *2* и, в отличие от нее, не имеет точки перегиба, при $T=0$, а в пределе при низких температурах переходит в прямую.

Для этого предельного закона теплоемкости Тарасов получил следующее выражение

$$c_v = \pi^2 R\frac{T}{\theta} - 3\frac{R}{P} \text{ (на 1 г-атом)}\ldots$$

Данное уравнение показывает, что начальная ордината кривой выражается некоторой отрицательной величиной $-\frac{3R}{P}$, т. е. обратно пропорциональной степени полимеризации P. Как указывает Тарасов, подобную экстрапо-

ляцию следует рассматривать только как некоторый математический прием. Действительная же форма кривой *1* около $T = 0$ не может быть определена (так же, как и по теории Дебая). Близ абсолютного нуля условие $h(\nu'' - \nu') \ll kT$ не соблюдается. Поэтому нельзя заменять суммирование интегрированием, а следовательно и нельзя пользоваться аппаратом Дебая. Свою теорию Тарасов[181] применил не только к полимерам, но и к другим системам, у которых в некоторых направлениях имеются более прочные связи по сравнению с другими. Тарасов нашел хорошее согласие теории с опытом для графита и ряда кристаллов с двухмерной слоистой решеткой.

Теория Тарасова вызывает возражения. В цепочках линейных полимеров колебания совершаются не только вдоль цепи, но и во всех поперечных направлениях. При этом, конечно, частоты колебаний определяются также жесткостью валентных связей основной цепи. Таким образом при вычислении теплоемкости и в данном случае необходимо интегрировать по всему объему, что приводит к появлению члена T^3, т. е. к формуле аналогичной, полученной Дебаем. Совершенно то же относится и к кристаллам типа графита и т. п. (см. Тарасов[181]).

Так как расположение ближайших соседей и расстояния между ними в стеклах и кристаллах близки друг другу, то и частоты собственных колебаний элементов ячеек, а следовательно и теплоемкости, практически равны между собою.

На опыте измеряется обычно не c_v, а теплоемкость при постоянном давлении c_p, которая учитывает также работу, произведенную за счет расширения тела.

На рис. 114 приведена температурная зависимость c_p для кристаллической и аморфной модификаций глицерина. Из хода кривых видно, что в большом температурном интервале c_p в обоих модификациях одинаковы, причем c_p линейно возрастает с T.

В кристалле такой ход продолжается до температуры плавления T_s, при которой c_p возрастает скачком до значения,

отвечающего жидкости, благодаря поглощению скрытой теплоты плавления (прямая *1*, черные точки).

В аморфном же глицерине при гораздо более низких температурах в области размягчения стекла начинает проявляться перестройка ближнего порядка жидкости. На это требуется дополнительное количество тепла, в соответствии с чем наблюдается подъем кривой $c_p = f(T)$ (кривая *2*, с кружками). Это повышение теплоемкости продолжается

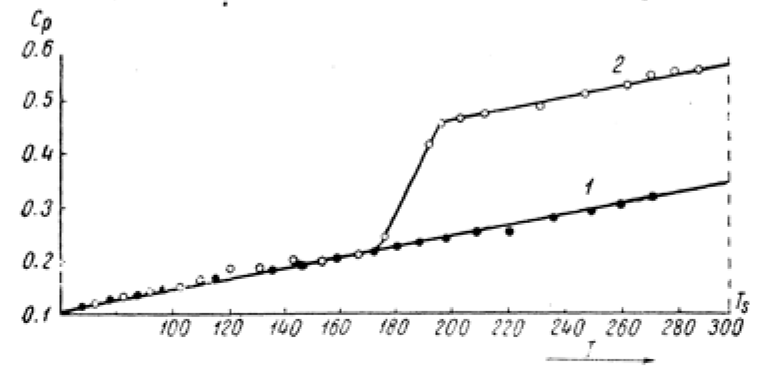


Рис. 114. Температурная зависимость теплоемкости c_p глицерина в кристаллической (кривая *1*) и аморфной (кривая *2*) модификациях. (По Джибсону и Джоки[56]).

вплоть до значения c_p, отвечающего такому значению τ, при котором перестройка структуры жидкости успевает следить за изменением температуры.

Соединение мономерных молекул в длинные цепи допускает изменение их взаимного расположения благодаря возможности вращения по С—С-связи. Взаимное расположение отдельных элементов цепи и время релаксации в основном определяются взаимодействием ближайших соседей и энергией теплового движения. Звенья не чувствуют влияния удаленных концов своей полимерной цепочки. Поэтому релаксация полимеров характеризуется такими же закономерностями, как и у простых аморфных веществ. Вероятность изменения взаимной перегруппировки соседних звеньев тоже

определяется температурной зависимостью времени релаксации, форма которой мало отличается у полимеров и стекол.

На рис. 115 и 116 приведены кривые $c_p = f(T)$ полиизобутилена и рацемической молочной кислоты, из хода которых видно, что в обоих случаях имеется подобная друг другу зависимость $c_p = f(T)$.

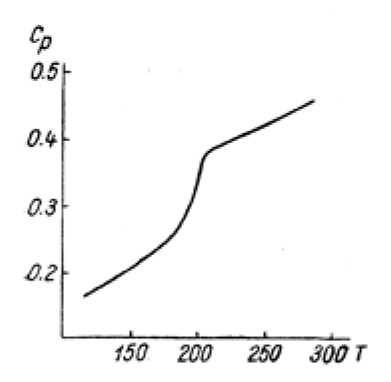


Рис. 115. Температурная зависимость удельной теплоемкости c_p полиизобутилена. (По Ферри и Парксу [184]).

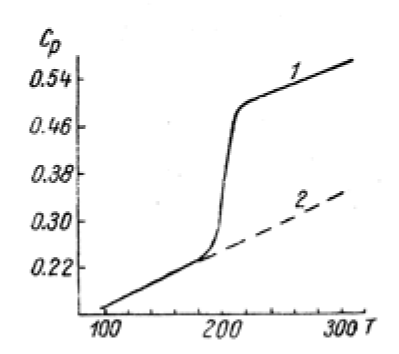


Рис. 116. Температурная зависимость удельной теплоемкости рацемической молочной кислоты. (По Ферри и Парксу [184]).

Перегибы кривых $c_p = f(T)$ аморфных тел иногда ошибочно трактуются как переходы II рода, которые наблюдаются только у кристаллов и представляют собой переход всех элементов решетки из одного термодинамического состояния в другое. В этом случае вновь приобретенный порядок так же устойчив в данном температурном интервале, как и прежний при более низкой температуре, и отвечающая ему теплоемкость определяется только энергией колебаний элементов решетки.

Скрытая теплота превращения поглощается в узком температурном интервале, порядка $\Delta T < 1°$. Поэтому в точке перехода измеряемое значение теплоемкости $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ претерпе-

вает разрыв и образует две ветви $\frac{\Delta Q}{\Delta T}=f(T)$, уходящие в бесконечность (рис. 117). После точки перехода теплота вновь тратится только на увеличение энергии колебаний (уже при новом ближнем порядке), поэтому теплоемкость падает примерно до прежних значений. Это резко отличает точки перехода кристаллов от размягчения аморфных веществ,

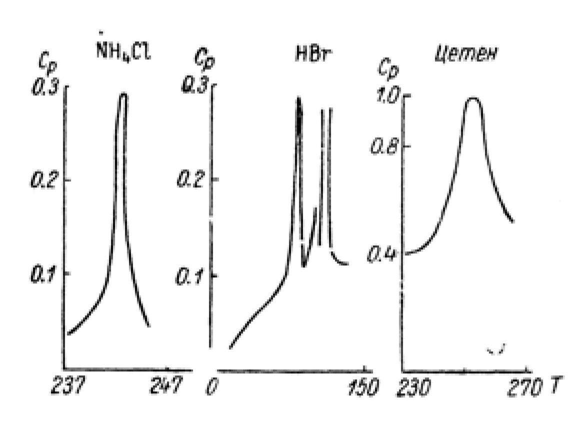


Рис. 117. Температурная зависимость удельной теплоемкости c_p NH_4Cl, HBr и цетена ($C_{16}H_{34}$). (По Боеру и Спенсеру[12]).

Пики на кривых отвечают точкам перехода II рода.

у которых c_p после подъема продолжает сохранять повышенное значение, что вызвано добавочным поглощением тепла в результате непрерывной перестройки ближнего порядка при нагревании. Сами же точки перехода кристаллической модификации не отражаются в стеклах, точно так же как температура плавления у переохлажденных жидкостей. В качестве примера можно привести кривую $c_p=f(T)$ кристаллического и аморфного SiO_2 (рис. 120) и еще раз указать на зависимость $c_p=f(T)$ глицерина (рис. 114).

Так как точка перехода определяется условием термодинамического равновесия, то ее положение практически не зависит от скорости нагревания или охлаждения.

В противоположность этому возрастание теплоемкости аморфных тел вызвано постепенным размягчением. Нагревание и охлаждение изменяют лишь среднюю вероятность перегруппировок молекул и звеньев полимерных цепей. Поэтому

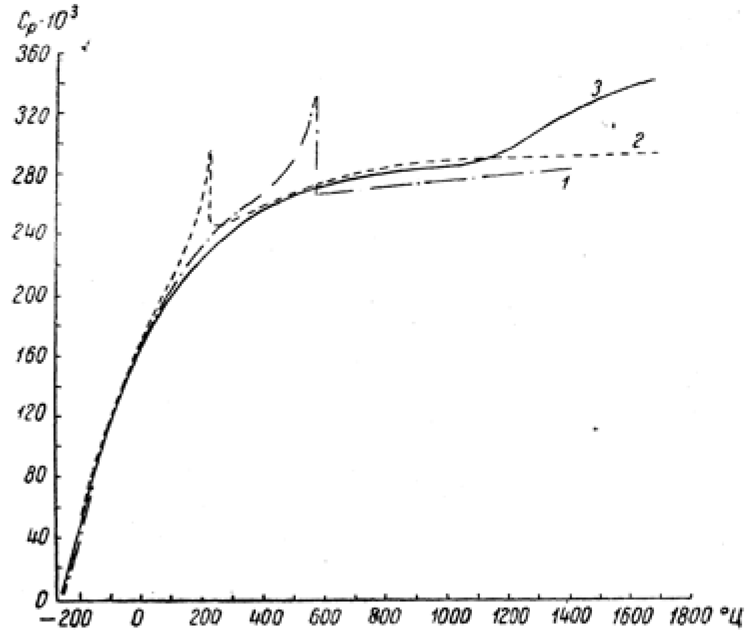


Рис. 118. Температурная зависимость теплоемкости кристобалита (кривая *1*), тридимита (кривая *2*) и аморфного SiO_2 (кривая *3*). (По Сосману [171]).

$c_p = f(T)$ возрастает в довольно широком интервале — порядка десятков градуса. Положение перегиба не характеризуется какой-либо определенной критической температурой, а зависит от скорости нагрева или охлаждения. Если увеличить эту скорость, то молекулы успевают перестраиваться только при более высоких температурах, отвечающих меньшим значениям τ. Поэтому перегиб кривых $c_p = f(T)$ смещается в область высоких температур. При уменьшении скорости нагрева или охлаждения наблюдается обратное явление.

В аморфной модификации истинное значение теплоемкости измеряется только в двух областях. Первая из них расположена при температурах выше перегиба и отвечает термодинамически равновесному состоянию жидкости или полимера. Повышенное значение c_p по сравнению с c_p для кристаллов и стекла обусловлено добавочным количеством тепла, поглощаемого в связи с непрерывной перестройкой ближнего порядка жидкости при нагревании.

При температурах ниже перегиба время релаксации так велико, что переупаковка молекул практически полностью заторможена, и поглощаемое извне тепло тратится только на изменение увеличения энергии колебаний молекул. В этой температурной области измеряется тоже истинная величина теплоемкости, отвечающая ее значению в твердом состоянии. В промежуточном интервале размягчения наблюдается неустановившийся процесс, при котором скорость взаимной перестройки молекул меньше скорости изменения температуры. Влияние переупаковки соседей проявляется в увеличенном поглощении тепла. Однако перестройки ближнего порядка не успевают полностью завершиться. Поэтому общее количество $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ не отвечает значению теплоемкости жидкости или полимера при этой температуре, а меньше его. Вместе с тем начало проявления переупаковки молекул или расположение перегиба кривой $c_p = f(T)$ сильно зависит от режима нагревания и охлаждения, перемещаясь в более высокие температуры при увеличении скорости процесса. На рис. 119 приведены данные, полученные Журковым и Левиным [71] для поливинилацетата. Как во всех релаксационных процессах, и здесь кривые резко смещаются вправо при увеличении скорости нагревания.

На кривых $c_p = f(T)$ поливинилацетата наблюдаются также максимумы, похожие по своему виду на пики рис. 117. Это чисто внешнее сходство резко проявляется при значительных скоростях нагревания и связано с большой крутизной производной от Q по T. Как видно из хода кривых рис. 119,

острота пика уменьшается даже при небольшом снижении скорости подъема температуры. При медленном термическом процессе максимумы полностью исчезают, и кривая $c_p = f(T)$ становится плавной.

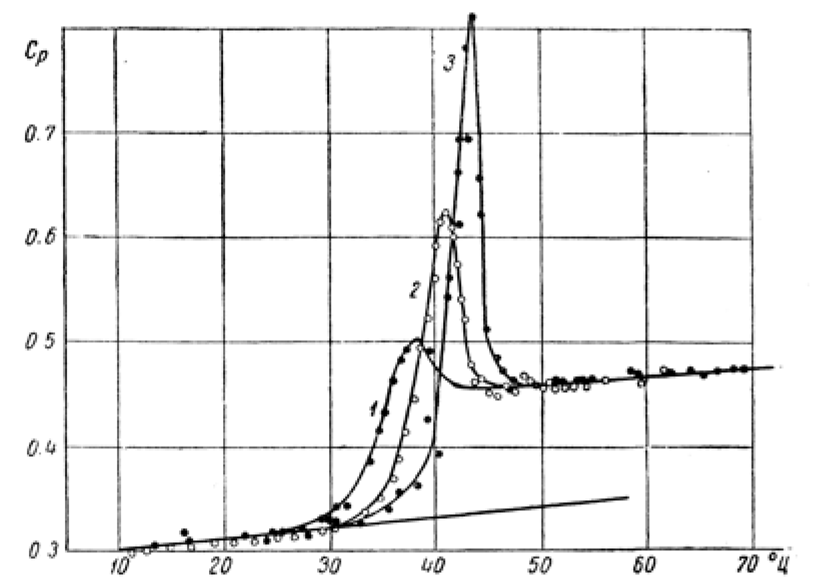


Рис. 119. Зависимость теплоемкости поливинилацетата при различных скоростях нагрева. (По Журкову и Левину[71]).

Кривые: *1* — скорость нагрева 0.1°/мин.; *2* — 0.4°/мин.; *3* — 1.5°/мин.

Перегруппировка молекул может следовать за изменением температуры только при условии, если τ меньше времени, в течение которого к телу подводится данная порция тепла ΔQ. В противном случае система не успевает поглотить ΔQ, необходимое для ослабления межмолекулярных связей и перестройки ближнего порядка. Поэтому при увеличении скорости нагревания изменение координационного числа и обусловленное этим добавочное поглощение тепла происходят при более высоких температурах.

В интервале размягчения τ все еще больше промежутка времени Δt, в течение которого подаются отдельные порции тепла ΔQ. Поэтому переупаковка молекул запаздывает по-

отношению к изменению температуры и постепенно накапливаются незавершенные перестройки ближнего порядка. Разрешение их связано с добавочным поглощением тепла, выражающимся в появлении максимума на кривой $\frac{\partial Q}{\partial T}=c_p=f(T)$. Подобный процесс происходит при такой температуре, при которой τ становится меньше Δt. При снятии каждой кривой скорость нагревания остается постоянной на всем протяжении эксперимента. Время же релаксации резко, по степенной зависимости, падает с температурой. Чем выше T, при которой может произойти перегруппировка взаимного расположения молекул или звеньев цепи, тем и более короткий промежуток времени тело успевает поглотить требуемое для этого количество тепла ΔQ. Поэтому острота максимума $\frac{dQ}{dt}$ повышается с перемещением его в более высокие температуры.

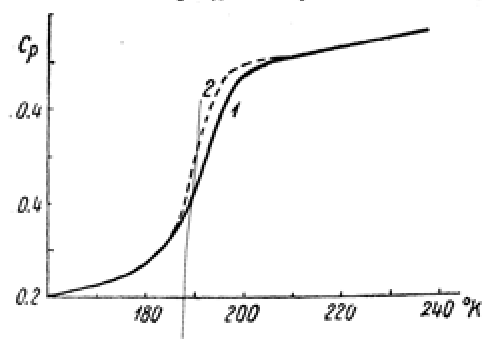


Рис. 120. Температурная зависимость удельной теплоемкости c_p органического стекла (сплав глицерина, пропиленгликоля и глюкозы) при разных скоростях охлаждения в интервале размягчения. (По Парксу, Томасу и Гилькею [160]).

Кривые: *1* отвечает охлаждению в течение 1 часа; *2* — в течение 8 часов.

Интересно отметить одно противоречие, в которое впадают авторы, приписывающие T_g смысл точки перехода II рода. Совпадение перегибов $c_p=f(T)$ и $v=f(T)$ указывает на общность механизмов в обоих случаях. Скачкообразное же изменение объема v могло бы быть связано только с переходом I рода.

Смещение места перегиба кривых $c_p=f(T)$ при изменении скорости нагревания или охлаждения наблюдается у всех аморфных веществ, равно как и у их растворов. В ка-

честве примера на рис. 120 приведены результаты измерения c_p сплава глюкозы с глицерином, растворяющихся друг в друге в любых отношениях.

Кривые $c_p = f(T)$ позволяют вычислить изменение теплового запаса $Q = \int c_p dt$ с температурой как для кристаллической, так и для аморфной модификаций. Из равенства c_p при низких температурах (ниже T_g) еще не следует, что их тепловые запасы Q одинаковы. Совпадают только значения температурных коэффициентов $\left(\frac{dQ}{dt} = c_p\right)$.

При сопоставлении Q кристалла и стекла исходным репером может служить кривая $Q = f(T)$ выше T_s. Очевидно, что в жидком состоянии тепловой запас тела один и тот же, независимо от того, получена ли жидкость путем плавления кристалла или размягчения стекла. Поэтому началом совмещения значений Q должна служить точка T_s, из которой по разным путям расходятся кривые $Q = \int c_p dt = f(T)$ переохлажденной жидкости и кристалла, чтобы в дальнейшем, ниже T_g, стать параллельными друг другу (рис. 121).

Величина R (рис. 121) выражает собой скрытую теплоту плавления кристалла. Разница ΔE ниже T_g в области одинакового изменения $c_p = f(T)$ в обоих модификациях указывает на то, что тепловой запас у стекла больше на эту величину, чем у кристалла того же состава. Благодаря большому значению τ, ΔE не может быть реализовано в этой температурной области. Однако, если бы тем или иным способом удалось закристаллизовать стекло, то величина ΔE отвечала бы тепловому эффекту этого превращения. Таким образом ΔE является мерой неупорядоченности или тем количеством тепла, которое выделяется при переходе от ближнего к дальнему порядку.

Из рентгенограмм следует, что ниже T_g строение элементарных ячеек кристалла и стекла, т. е. ближний порядок, у них одинаково. Из T_g в T_s стекло приходит путем непрерывного изменения ближнего порядка. Кристалл же сохраняет свое строение до самой T_s, при которой разрушается

дальний и перестраивается ближний порядок в соответствии со структурой жидкости при T_s. На оба эти процесса затрачивается скрытая теплота R, часть которой, равная ΔE, расходуется на разрушение дальнего порядка, а $R - \Delta E = \Delta Q$ на изменение ближнего порядка. (В стекле ΔQ поглощается постепенно между T_g и T_s).

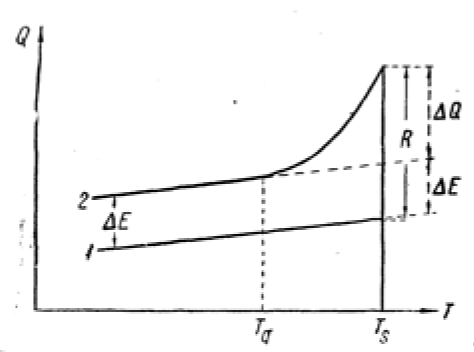


Рис. 121. Температурная зависимость теплового запаса в кристаллической (кривая 1) и аморфной (кривая 2) модификациях. Общая схема.

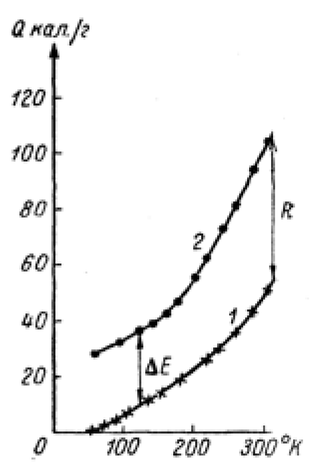


Рис. 122. Температурная зависимость теплового запаса $Q = f(T)$ глицерина в кристаллической (кривая 1) и аморфной (кривая 2) модификациях. (Рассчитано по данным Джибсона и Джоки[56]).

На рис. 122 приведена экспериментальная кривая $Q = f(T)$ для глицерина, построенная по данным Джибсона и Джоки[56].

Сопоставляя результаты различных измерений тепловых запасов разных веществ, Тамман[179] построил табл. 7.

Как видно из данных табл. 7, для ряда веществ величины ΔE и ΔQ близки друг к другу по своим значениям, т. е. примерно половина скрытой теплоты плавления кристалла расходуется на уничтожение дальнего, а половина — на изменение ближнего порядка.

Величину ΔE, или, как ее часто называют, теплоту кристаллизации, можно также определить путем сравнения теп-

Таблица 7

Название вещества	R	ΔE	ΔQ
	в кал/г		
Этиловый спирт	23.8	11.9	11.9
Пропиловый спирт	22.7	11.2	11.5
Бензофенон	23.4	12.2	11.2
Глицерин	47.5	24.9	22.6
Бензол	11	4.3	6.7

лот растворения кристаллической и аморфной модификаций. Для одного и того же вещества разность между этими теплотами обусловливается только разницей в строении, в данном случае отсутствием или наличием дальнего порядка. Поэтому она выражает собой разность тепловых запасов стекла и кристалла при температуре растворения. В табл. 8 приведены значения ΔE, полученные этим методом для ряда силикатов. Растворение силикатов проводится при темпера-

Таблица 8

(По Мулерту)[152]

Название силиката	Химическая формула	ΔE (в ккал)	
		на моль	на грамм
Кварц	SiO_2	2.2	0.037
Метасиликат марганца	$MnOSiO_2$	8.5	0.065
Ортосиликат цинка	$2\,ZnOSiO_2$	9.0	0.041
Диопсид	$CaOMgO \cdot 2SiO_2$	20.2	0.093
Леуцит	$K_2OAl_2O_3 \cdot 4SiO_2$	11.4	0.026
Микроклин	$K_2OAl_2O_3 \cdot 6SiO_2$	46.3	0.083
Адуляр	$Na_2OAl_2O_3 \cdot 2SiO_2$	55.7	0.073

турах порядка 100° Ц. Поэтому данные значения можно относить и к комнатным температурам (T_g силикатных стекол расположено выше 400° Ц).

Измерение теплот растворения позволяет определить также разницу тепловых запасов $\Delta E'$ хорошо отожженного и резко закаленного стекла. $\Delta E'$ характеризует собой изменение структуры жидкости, которое не могло произойти в области от температуры закалки до T_g. В очень интересной работе Евстропьев и Скорняков[62] показали, что если этот температурный интервал достаточно велик, то разница в теплотах $\Delta E'$ может достигать больших значений. Авторы применяли следующую методику.

Кусок стекла заворачивался в тонкую платиновую фольгу и подвешивался на платиновой нити в трубчатой вертикальной печи при 1200° Ц. Спустя некоторое время, нижняя заслонка печи удалялась и стекло быстро сбрасывалось в стакан со ртутью. Таким образом оно закалялось от 1200° до комнатной температуры. Небольшие размеры образцов, хороший теплоотвод и низкая по отношению к T_g температура ртути обеспечивали быстрое охлаждение. Следовательно, стеклянная масса не успевала сильно перестроить свою структуру, или свой ближний порядок, особенно если принять во внимание большую вязкость охлажденного сплава. Эти причины обусловили значительную разницу в теплотах растворения закаленных и отожженных стекол или большую величину теплоты закалки. Так, в одном случае Евстропьев и Скорняков[62] получили значение для теплоты закалки $\Delta E' = 300$ кал/моль при теплоте растворения 1600 кал/моль, для другого стекла примерно того же состава соответственно $\Delta E' = 1100$ кал/моль при теплоте растворения 2000 кал/моль, т. е. теплоты закалки по своим значениям близки к теплотам кристаллизации.

Евстропьев и Скорняков приводят данные еще для двух близких по составу стекол, у которых теплоты закалки оказались равными 300 и 700 кал/моль. Этот разброс, так же как и в первом случае, объясняется неизбежной разницей в условиях охлаждения.

Определение величин ΔE и ΔQ полимеров затрудняется тем, что у них наблюдается лишь неполная кристаллизация.

Молекулы совместно переохлаждающихся растворов образуют единую систему, с одним средним временем релаксации во всем температурном интервале от текучей жидкости вплоть до твердых стекол. При этом молекулы компонентов могут сильно отличаться друг от друга как по величине, так и химическому строению.

Действительно (рис. 123), перегиб кривой теплоемкости смеси глицерина, глюкозы и пропиленгликоля расположен в промежутке между положениями перегибов компонентов и тоже отвечает узкому интервалу размягчения. Таким образом из температурного хода $c_p = f(T)$ тоже нельзя определить, имеем ли мы дело с чистым веществом или смесью нескольких компонентов.

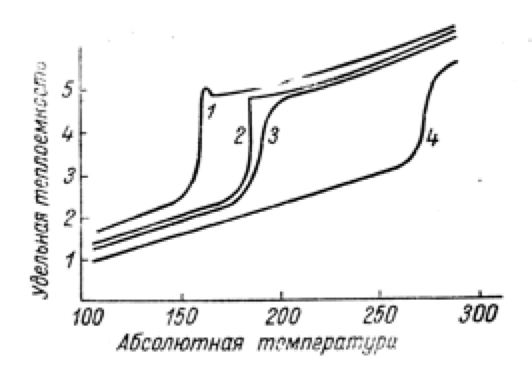


Рис. 123. Температурная зависимость удельной теплоемкости c_p пропиленгликоля (кривая 1), глицерина (кривая 2), глюкозы (кривая 4) и их смеси (кривая 3). (По Парксу, Томасу и Гилькею[160]).

Процессы возрастания вязкости и постепенного затвердевания аморфных тел при охлаждении рассматривались пока только с чисто статистической точки зрения, не затрагивая механизма этих явлений. Вместе с тем не проводилось границы между молекулами разного строения, что необходимо в связи с неодинаковой энергией взаимодействия разных радикалов. На это в первую очередь указывает разница температур затвердевания веществ различного строения. Наиболее низким T_g обладают углеводороды. Введение полярных радикалов повышает T_g в соответ-

ствии с увеличением сил молекулярного взаимодействия.

Подобный учет межмолекулярных сил сделан в теории Журкова, являющейся дальнейшим этапом в понимании механизма затвердевания. Свою теорию Журков[69,71] впервые экспериментально проверил на полимерах. Поэтому изложение этих взглядов мы тоже приводим на примере высокомолекулярных соединений, хотя эти соображения распространяются и на низкомолекулярные вещества.

В высокоэластическом состоянии полимерные цепочки легко подвижны. Входящие в цепь радикалы совместно со звеньями соседних цепей образуют некоторый ближний порядок, отвечающий их среднему координационному числу. Так же как и в жидкости, взаимное расположение соседей непрерывно перестраивается. Однако вероятность переупаковки различных радикалов не одинакова.

Рассмотрим, например, макромолекулу полихлоропрена

$$[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{C}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{C}=CH-CH_2-]_n.$$

Взаимодействие между линейными цепями этого полимера обусловлено межмолекулярной связью радикалов хлора ($Cl\ldots Cl$) и углеводородных радикалов ($CH_2\ldots CH_2$). Энергия связи в первом случае отвечает примерно 6000 кал/моль, во втором 1000 кал/моль. Поэтому два встретившихся хлора связываются прочнее друг с другом, чем два CH_2. Тепловому движению труднее разорвать эту связь, чем связь между двумя CH_2. Это значит, что вероятность разрыва молекулярной связи $Cl\ldots Cl$ меньше, т. е. время релаксации больше, чем в случае $CH_2\ldots CH_2$. Таким образом слабо связанные радикалы CH_2, CH_3, CH и т. п. разрываются и перегруппировываются значительно чаще, чем полярные группы типа Cl, CN, O=C—O, OH и т. п.

Такие более прочные связи Журков называет узлами. Зная химическое строение полимера, можно заранее пред-

сказать, какие именно радикалы ответственны за связывание узлов, по отношению к которым углеводородные радикалы можно считать лабильными.

Журков отмечает еще одно важное обстоятельство, а именно: благодаря неполной свободе вращения около С—С-связи значительные участки цепи можно считать жесткими. Завязывание узла выключает одновременно и близлежащий участок цепи. Таким образом для затвердевания нет необходимости в том, чтобы все звенья прочно связывались друг с другом. Если только небольшая часть их образовала длительно существующие узлы, то вся система становится более жесткой благодаря тому, что промежуточные части цепи обладают ограниченной свободой вращения или смещения относительно друг друга.

Поэтому при наличии полярных групп узлы завязываются практически только между ними и T_g полимера тем выше, чем больше концентрация полярных радикалов.

Качественно это может быть иллюстрировано табл. 9. Количественное соотношение между T_g и концентрацией полимерных радикалов приводится ниже в разделе „Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери аморфных тел".

Из данных, приведенных в табл. 9, видно, что T_g полиэфиров метакриловой кислоты нормального ряда снижается по мере увеличения числа метиленовых групп CH_2 в цепи, т. е. по мере уменьшения концентрации полярного радикала O=C—O—, в полном согласии с теорией Журкова.

Следует отметить, что у мономеров этих веществ наблюдается обратная зависимость, а именно — метилметакрилат имеет наименьшую температуру плавления, а октилметакрилат — наиболее высокую. Это связано с увеличением молекулярного веса мономеров.

У полимеров же, начиная примерно от $P \cong 200$, как уже указывалось выше, температура размягчения не зависит от P. В данном случае T_g определяется только концентрацией радикалов, обладающих значительной силой взаимодействия,

Таблица 9[143]

Название полимера	Формула мономерного звена	Температура размягчения
Полиметилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-CH_3$	125
Полиэтилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-CH_2-CH_3$	65
Поли-н-пропилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-CH_2-CH_2-CH_3$	38
Полиизопропилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-CH(CH_3)_2$	95
Поли-н-бутилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	33
Полиизобутилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-C(CH_3)_3$	70
Поли-н-октилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ $-CH_2-CH_2-CH_3$	Ниже комнатной температуры
Полифенилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-C_6H_5$	120
Полициклогексилметакрилат	CH_3 $-CH_2-C-$ $O=C-O-C_6H_{11}$	150

Высокое значение T_g полимеров фенилметакрилата и циклогексилметакрилата обусловливается чисто стерическими причинами. Известно, что бензольные кольца, равно как и

другие, типа циклогексана и т. п., взаимодействуют друг с другом по плоскости шестиугольника. Таким образом узел, связанный двумя шестиугольниками, по силе взаимодействия равен примерно шести узлам по группам CH_2, и его прочность во много раз больше, чем у простой углеводородной связи.

Аналогичным образом объясняется и повышение T_g у изосоединений. Расположенные в виде

$$C\begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ -CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$$

радикалы полиизобутилметакрилата образуют более прочный узел по плоскости, чем по ребру.

Как было показано Михайловым, электрические моменты нормальных и изосоединений одинаковы. Поэтому повышение T_g у изосоединений обусловлено только разницей в пространственном строении молекул, т. е. стерическими причинами.

Влияние полярных радикалов, равно как и радикалов кольчатого строения, на положение T_g аналогично разобранному выше случаю зависимости температуры плавления полиамидов от концентрации карбоксильных и аминных групп или введения циклических радикалов (табл. 4).

Вторым следствием теории Журкова явилось установление закона об эквимолекулярном действии пластификаторов на понижение T_g полимера (пластификатором называется такая жидкость, прибавление которой смещает T_g вещества в более низкие температуры).

Рассмотрим сначала случай полярных полимеров. Для них характерна избирательная адсорбция, отвечающая взаимодействию полярных радикалов полимера и поглощенной жидкости. Так, Липатов, Преображенская и Путилова[152] нашли, что при растворении разных фракций ацетилцеллюлозы и др. теплота адсорбции не зависит от молекулярного веса полимера и определяется только числом полимерных частиц. При этом она связана с эквимолекулярным взаимодействием полярных радикалов полимера и растворителя,

экранирующих друг друга и этим повышающих подвижность макромолекул.

Аналогичные результаты получили Каргин и Тагер[84], которые определили максимальное количество растворителя, поглощаемое с выделением тепла. Оно оказалось равным стехиометрическому соотношению, при котором на каждую группу NO_2 нитроцеллюлозы приходится одна группа полярного растворителя. При последующем введении растворителя его молекулы проникают между уже экранированными радикалами полимера. Поэтому дальнейшее проникновение растворителя происходит без изменения энергии системы.

Таким образом молекулы полярной жидкости избирательно связываются с полярными же радикалами полимера.

В последнее время Никитин[156] непосредственно доказал наличие избирательного взаимодействия между полярными радикалами. Изучая инфракрасные спектры растворов динитрата целлюлозы, он нашел, что радикалы OH, ацетона и спирта образуют водородную связь с остаточными гидроксилами динитрата.

Согласно Журкову[60], экранирование полярного радикала, как бы выключает его, так что он уже не может образовать узла с радикалом соседней полимерной цепочки. Поэтому введение молекулы полярного растворителя равносильно уменьшению числа активных групп, способных завязывать прочные узлы, что в свою очередь приводит к снижению T_g полимера. Согласно этой точке зрения, прибавление различных пластификаторов в эквимолекулярных количествах должно снижать T_g на одинаковую величину ΔT.

Этот вывод был блестяще подтвержден опытами Журкова[60]. В качестве иллюстрации приводятся рис. 124 и 125, из которых видно, что независимо от природы пластификатора точки ложатся на одну прямую $\Delta T = f\left(\frac{C}{M}\right)$.

Из табл. 10 (стр. 204) видно, что постоянство значений $K = \frac{\Delta TM}{C}$ хорошо соблюдается для различных пластифи-

каторов полиметилметакрилата, несмотря на большую разницу их молекулярных весов.

В качестве возражения против теории Журкова иногда задают вопрос: почему молекула растворителя не служит

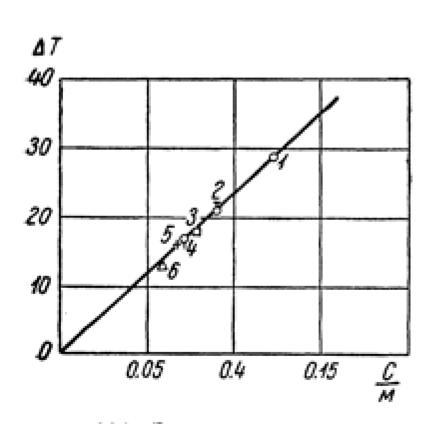


Рис. 124. Зависимость смещения температуры затвердевания ΔT полиметилметакрилата от молярной концентрации $\frac{C}{M}$ различных пластификаторов. (По Журкову[69]).

1 — масляная кислота; *2* — ацетон; *3* — пропилацетат; *4* — тетрабромэтан; *5* — бензиловый спирт; *6* — ацетофенон.

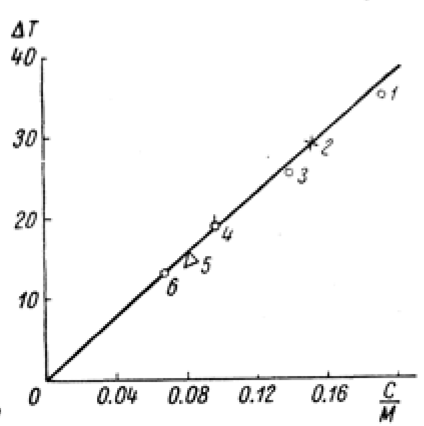


Рис. 125. Зависимость смещения температуры затвердевания (ΔT) нитрильного каучука от молярной концентрации различных пластификаторов. (По Журкову[69]).

1, 3 — мономер акриловой кислоты; *2* — этиловый эфир; *4* — сероуглерод; *5* — бромтолуол; *6* — ацетон.

соединительным звеном между двумя полярными радикалами соседних цепей? Этому препятствуют три причины: во-первых, ослабление поля взаимным насыщением диполей полимера и растворителя; во-вторых, малая вероятность тройного удара, и, в-третьих, самое существенное, — лабильность подобного узла.

Действительно, разрушение узла, образованного двумя радикалами соседних полимерных цепей, связано с релаксацией соседних частей макромолекул, в которых данные радикалы закреплены силами основной валентности. Разрыв же узла, завязанного между радикалом полимерной цепи и

Таблица 10

(По Журкову)

Название пластификатора	Молекулярный вес M	Концентрация C (в %)	Депрессия ΔT	$K = \frac{\Delta TM}{C}$
Ацетофенон	120	7.02	13	222
Тетрахлорэтан . . .	168	10.12	14	228
Пентахлорэтан . . .	202.5	12.62	14	225
Тетрабромэтан . . .	346	25.3	17	238
Бензиловый спирт .	108	7.25	16	230
Ацетон	58	4.98	20	232
Масляная кислота .	88	10.80	28	228
Пропилацетат . . .	102	7.97	18	230
			Среднее . .	230

частицей пластификатора, определяется гораздо большей вероятностью миграции, или диффузии, этой небольшой молекулы.

Как уже указывалось, опыты Цимма[197] показали, что даже в растворе сохраняется корреляция во взаимном расположении звеньев вдоль полимерной цепи. Поворот или перемещение каждого радикала может происходить только в результате деформации целого участка, включающего большое число звеньев. Допустим, что энергия связи u_1 полярных групп двух соседних цепей и энергия u_2, отвечающая взаимодействию их с частицей растворителя, равны между собой. Вероятность разрыва узла, образованного между звеном полимерной цепи и молекулой растворителя, можно определить как $W = Ae^{\frac{-u_1}{RT}}$. Перемещение же звена полимерной цепочки дополнительно ограничено энергетическим барьером u_3, обусловливающим наличие корреля-

ции с соседними группами. Поэтому вероятность W_1 разрыва узла, образованного со звеном соседней макроцепи, будет равна $W_1 = Ae^{-\frac{(u_1 + u_2)}{kT}}$.

Иначе говоря, для разрушения лабильных узлов с пластификатором требуется меньшая энергия теплового движения, чем для узлов, образованных непосредственно между полимерными цепями, т. е. пластификатор снижает T_g системы.

Уменьшение T_g происходит и у неполярных полимеров при их пластификации. Если даже все радикалы полимера одинаковы и сила взаимодействия между ними одна и та же, то введение любого растворяющегося в полимере низкомолекулярного соединения приводит к увеличению вероятности образования слабых или лабильных узлов, а следовательно и к снижению T_g.

Исследования Журкова, кроме своего теоретического значения, важны и с практической точки зрения: они дают возможность рационального подбора пластификаторов и количественного предсказания их действия.

Одно и то же понижение T_g достигается применением эквимолекулярных количеств различных пластификаторов. К этому добавляется чисто технологическое требование высокой температуры кипения, что связано с необходимостью малой летучести пластификатора.

Рассматривая образование мостиков как бимолекулярную реакцию, Журков получил следующую формулу:

$$u = \frac{2nRT_g^2}{N\Delta T}, \qquad (20)$$

где u — энергия диссоциации мостика;

N — число функциональных групп, ответственных за образование узлов, например число полярных радикалов в молекуле полимера;

ΔT — смещение интервала размягчения в результате прибавления n молей пластификатора;

R — газовая постоянная;

T_g — абсолютная температура затвердевания чистого полимера.

В этом уравнении N задается формулой полимера и определяется экспериментально. Это позволяет найти значение энергии связи узла и сопоставить ее с данными, полученными другими методами, а следовательно проверить правильность теории.

Смещение T_g можно вызвать разными способами. Во-первых, заменой химическим путем сильных функциональных групп на более слабые, например заменой гидроксила, ацетатного радикала, бензольного кольца на водород и т. п. Во-вторых, с помощью адсорбции полимером соответствующих пластификаторов. Действие последних эквивалентно блокированию определенного числа активных групп в количестве, равном числу введенных молекул растворителя.

Проверка уравнения была сделана на трех примерах. Первым из них явилось определение величины $u = \frac{2nRT^2}{N\Delta T}$ для полистирола по смещению T_g путем добавления бензола и сравнения полученного значения с u совместного полимера стирола с бутадиеном.

В первом случае выключение активных бензольных колец полистирола $(—CH_2—CH—)n$ (при CH — бензольное кольцо) достигалось экранировкой адсорбированными молекулами пластификатора. Во втором — содержание бензольных колец задавалось разным соотношением стирольных и бутадиеновых молекул в полимере

$$(—CH_2—CH—)_n \quad (—CH_2—CH{=}CH—CH_2—)_m.$$

(при CH первого звена — бензольное кольцо)

Полистирол Полибутадиен

В обоих случаях были найдены близкие значения $u = 1300$ кал/моль, что хорошо совпадает с вычисленной де-Буром[20] величиной связи двух бензольных колец, равной 1300—1400 кал/моль.

Аналогичный результат получился при сравнении полихлоропрена $(-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-)_n$ и полихлорвинила $(-CH_2-CH(Cl)-)_n$.

Оба полимера обладают одними и теми же активными радикалами хлора, которые присутствуют в разных концентрациях. В связи с этим их T_g различны, а именно $-42°$ для полихлоропрена и $+92°$ для полихлорвинила.

Определение u, отвечающего энергии взаимодействия между радикалами хлора, в обоих случаях дало близкие значения — для полихлоропрена $u = 910$ кал/моль и для полихлорвинила $u = 870$ кал/моль.

Журков определил также значение u для водородной связи в поливинилалкоголе, которое оказалось равным 6800 кал/моль, что хорошо совпадает с данными, полученными из спектральных измерений ($u = 6000$ кал/моль).

Наконец прямым доказательством изменения числа связывающихся друг с другом активных радикалов при затвердевании явились опыты Журкова и Левина[70] по изучению инфракрасных спектров. Из литературы известно, что при наличии водородной связи, в зависимости от разных условий, например концентрации спирта в неполярных растворителях, скрепляется бóльшая или меньшая часть этих радикалов.

Изучая изменение спектров поглощения поливинилалкоголя в интервале размягчения, Журков показал, что по мере затвердевания число свободных гидроксилов уменьшается за счет образования водородной связи между радикалами OH. Результаты его опытов иллюстрируются рис. 126 и 127. В первом из них по оси ординат отложена интенсивность поглощения в процентах, по оси абсцисс — длина волны

λ в микронах. Максимум при $\lambda = 1.75\ \mu$ отвечает колебаниям радикалов CH. Он не изменяется с температурой. Интенсивность же максимумов двойной полосы $\lambda = 1.46$ и $1.6\ \mu$, соответствующей колебаниям связанных гидроксилов, убывает при нагревании и постепенно преобразуется в острый максимум, характерный для свободных OH.

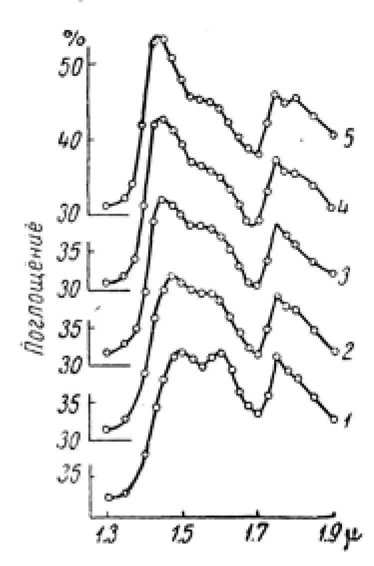


Рис. 126. Спектр поглощения поливинилового спирта в интервале размягчения. (По Журкову и Левину [70]).

Кривые: 1 — в интервале 20°; 2 — 70°; 3 — 100°; 4 — 130°; 5 — 150° Ц.

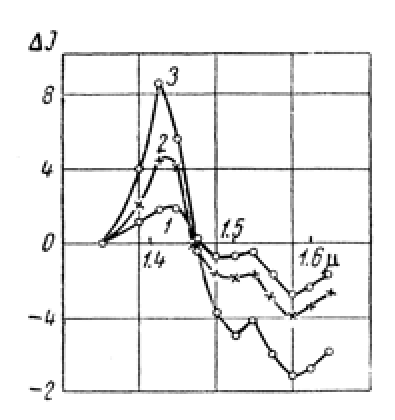


Рис. 127. Разность интенсивностей спектров поглощения поливинилового спирта (согласно рис. 126). (По Журкову и Левину [70]).

Интенсивность поглощения кривой 1 (20° Ц) рис. 128 принята за начало отсчета. По оси ординат отложена разница в интенсивностях измеряемых значений по отношению к кривой 1 рис. 126.

Кривые: 1 — отвечает 70°; 2 — 100° 3 — 150° Ц.

На рис. 127 полученные результаты изображены в виде разности интенсивностей. Из хода кривых видно, что широкая полоса поглощения в области 1.42—$1.6\ \mu$ состоит из трех максимумов. Два из них — 1.52 и $1.6\ \mu$ — отвечают колебаниям связанных гидроксилов, третий — $1.42\ \mu$ — свободным радикалам OH. Параметром служит температура.

Кроме того, из хода кривых следует, что интенсивность поглощения у $1.42\ \mu$, т. е. вероятность наличия свободных

гидроксилов, растет с увеличением температуры (положительный отсчет). В то же самое время падает интенсивность поглощения радикалами OH, скрепленными водородной связью (отрицательный отсчет максимумов 1.52 и 1.6 μ).

Таким образом вероятность образования локальных мостиков падает при размягчении полимера.

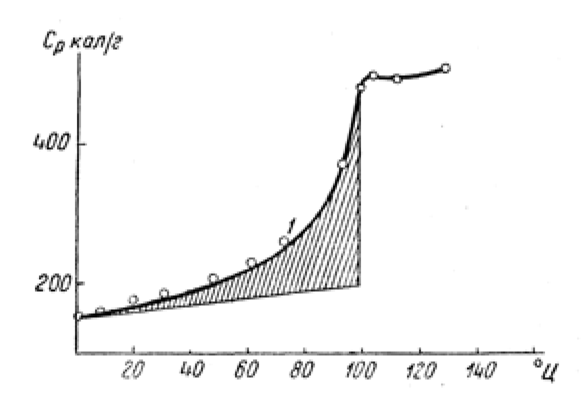


Рис. 128. Температурная зависимость теплоемкости (кривая 1) и теплового запаса (заштрихованная площадь) полистирола в интервале размягчения. (По Журкову и Левину [71]).

Оценку относительной концентрации узлов n, достаточной для затвердевания полимера, Журков произвел путем сравнения изменения величины теплового запаса Q (рис. 128) в интервале размягчения и молярной энергии связи u активных узлов, т. е. полагая $\frac{n}{N}=\frac{Q}{u}$, где N — общее число бензольных колец.

Для полистирола $Q=200$ кал/моль, $u=1300$ кал/моль и $\frac{Q}{u}=0.16$, т. е. при затвердевании завязывается только около 16% активных радикалов.

Представления Журкова о скреплении между собой не всех, а только части радикалов состоят в хорошем согласии

с опытными данными по ряду других свойств полимеров. Так, изучение диэлектрических свойств показало, что часть полярных радикалов остается свободными и обладает возможностью вращения даже в полностью затвердевшем, хрупком полимере.

В своих исследованиях Журков и Левин [70] нашли, что этот механизм затвердевания должен быть распространен и на простые жидкости. Ими были изучены спектры поглощения инфракрасных лучей для

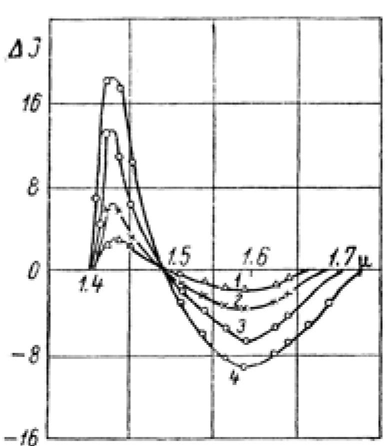


Рис. 129. Разность интенсивностей спектров поглощения аморфного фенолфталеина. (По Журкову и Левину [70]).

По оси абсцисс отложены длины волны в микронах, по оси ординат — разница в интенсивности между поглощением при данной температуре и 0° Ц. Поглощение при 0° Ц принято за единицу.

Кривые: 1 отвечает 150°; 2 — 120°; 3 — 90°; 4 — 70° Ц.

Рис. 130. Зависимость концентрации n свободных гидроксилов от температуры. (По Журкову и Левину [70]).

Кривые: 1 отвечает аморфной глюкозе; 2 — фенолфталеину; 3 — новолачной фенолформальдегидной смоле.

ряда низкомолекулярных веществ: фенолфталеина, глюкозы и новолачной смолы. У всех этих соединений сильно выражена водородная связь. На рис. 129 изображена дифференциальная картина спектра поглощения аморфного фенолфталеина в интервале его размягчения.

Из рисунка видно, что при этом наблюдаются те же закономерности, что и у полимеров. Аналогичные результаты были получены и для остальных веществ.

На основании своих измерений Журков и Левин рассчитали изменение концентрации свободных и связанных гидроксильных радикалов от температуры. Результаты этих расчетов приведены на рис. 130.

Соединения с водородной связью были выбраны Журковым и Левиным для изучения по той причине, что частоты собственных колебаний свободных и связанных гидроксилов значительно отличаются друг от друга и расположены в удобной для измерения части спектра. Однако очевидно, что развитые представления могут быть перенесены и на другие, не содержащие водородных связей соединения.

Каргин полагает, что, наряду с образованием узлов между отдельными цепями, затвердевание полимера может обусловливаться также и путем создания мостиков между полярными радикалами внутри макромолекулы. Таким образом он объясняет, в частности, образование жестких цепей типа целлюлозы.

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

МЕХАНИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Человечество издавна интересовал вопрос, как и насколько можно повысить прочность материала. По этому поводу арабы в древности выдвинули следующий софизм: „Если бы волос не содержал неоднородностей, то его нельзя было бы разорвать, так как локализация разрыва указывает на то, что он произошел в слабом месте, т. е. на то, что материал неоднороден".

С современной точки зрения этот софизм имеет следующий смысл: каждое идеально однородное тело под действием внешнего растягивающего усилия должно было бы распасться на основные составляющие элементы, т. е. молекулы или атомы в зависимости от строения вещества. Таким образом теоретическое значение механической разрывной прочности данного тела, выраженное в обычных технических единицах, должно определяться величиной силы связи каждого элемента со своим соседом, отнесенной к числу таких связей на квадратный миллиметр.

Исходным уравнением для расчета теоретического значения механической прочности ($\sigma_т$) твердых тел является зависимость потенциальной энергии (W) системы от расстояния (r) между взаимодействующими центрами, а также равенство сил притяжения и отталкивания в состоянии равновесия.

При вычислении $\sigma_т$ приходится принимать некоторые допущения, которые сильно сказываются на получаемых

результатах. В качестве примера можно привести наиболее простой случай каменной соли. При учете только сил отталкивания и электрического притяжения между Na^+ и Cl^- различные авторы дают значения ее прочности на разрыв от 200 до 400 кг/мм². Де-Бур[20] пытался рассчитать также влияние дисперсионных сил. В зависимости от метода вычисления он получил величины, равные $\sigma_т = 268$ кг/мм² и около 400 кг/мм².

Таким образом различные допущения при расчете могут приводить к двукратной разнице в значениях $\sigma_т$ даже в наиболее простом случае кубической решетки, в узлах которой расположены однозарядные ионы.

По сути дела эта точность вполне удовлетворяет экспериментатора. Энергия взаимодействия так сильно изменяется при переходе от одного рода сил к другому (химических, ионных и дисперсионных), что даже грубое определение $\sigma_т$ позволяет учесть основное влияние того или иного механизма взаимодействия.

Вместе с тем измеренная на опыте механическая прочность $\sigma_р$ различных веществ обычно значительно (по крайней мере в 10 раз) меньше.

Экспериментатор заинтересован в получении сведений о некотором пределе прочности, к которому следует стремиться при улучшении механических свойств материала. Кроме того, расчетное уравнение должно быть достаточно простым и содержать константы, легко определяемые опытным путем. С этой точки зрения и будет проведено дальнейшее рассмотрение вопроса.

Вычисление химических сил взаимодействия обычно проводится при помощи уравнения Морзе для зависимости потенциальной энергии W от расстояния r

$$W = De^{-2b(r-r_0)} - 2De^{-b(r-r_0)}, \qquad (21)$$

в котором D обозначает энергию диссоциации связи; b — постоянную, равную обратной величине амплитуды колеба-

ний (a), помноженной на корень квадратный учетверенного значения фактора ангармоничности x. В свою очередь $x = \frac{\omega}{4D}$, где ω частота собственных колебаний; r_0 отвечает расстоянию между взаимодействующими центрами в состоянии равновесия.

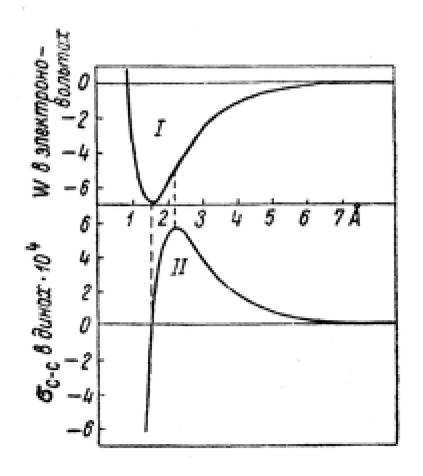


Рис. 131. Изменение потенциальной энергии W (кривая I) и силы взаимодействия σ (кривая II) с расстоянием r.

Это полуэмпирическое уравнение применимо для любого типа связи.

Переход от энергии W к результирующей силе σ производится дифференцированием W по r

$$\sigma = \frac{dW}{dr} = -2bDe^{-2b(r-r_0)} + 2bDe^{-b(r-r_0)}. \qquad (22)$$

На рис. 131 изображены кривые зависимости W и σ от r.

В нормальном состоянии силы притяжения и отталкивания взаимно уравновешены ($\sigma = 0$). Внешнее растягивающее усилие вызывает рост σ. Равновесие между силами притяжения и растягивающим усилием сохраняется до некоторого предела $\sigma_{max.}$, отвечающего $r_{max.}$. В этом интервале изменения r силы притяжения стремятся вернуть тело обратно в состояние равновесия. Дальнейшее же увеличение нагрузки, приводящей к $r > r_{max.}$, вызывает нарушение равновесия. Как видно из рис. 131, при $r > r_{max.}$, σ начинает падать с ростом r. Поэтому значение $\sigma_{max.}$, отвечающее $r_{max.}$, можно считать предельной величиной напряжения, выше которой нарушается равновесие в твердом теле и происходит его разрыв, т. е. $\sigma_{max.}$ отвечает теоретическому значению механической прочности ($\sigma_{max.} = \sigma_т$).

Значение $r_{max.}$ находится из условия

$$\frac{d\sigma}{dr}=0=4b^2De^{-2b(r_{max.}-r_0)}-2b^2De^{-b(r_{max.}-r_0)}, \qquad (23)$$

или

$$-\ln 2-2b(r_{max.}-r_0)=b(r_{max.}-r_0), \text{ т. е. } r_{max.}=\frac{br_0-\ln 2}{b}. \qquad (24)$$

Подстановка значения $r_{max.}$ в уравнение (22) дает

$$\sigma_{max.}=2bD(e^{-\ln 2}-e^{-2\ln 2})=\frac{bD}{2}. \qquad (25)$$

Таким образом для расчета $\sigma_т$ нужно знать энергию диссоциации D и уметь определять величину b. Значение D вычисляется из теплот сгорания, которые можно найти в таблицах констант, b рассчитывается из оптических данных следующим образом.

Колебательная энергия W_1 осциллятора равняется половине произведения из его приведенной массы (m) на квадрат скорости: $W_1=\frac{m}{2}(2\pi\nu a)^2$, если a — амплитуда и ν — частота собственных колебаний. Приведенная масса m находится из соотношения $\frac{1}{m}=\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}$, в котором m_1 и m_2 массы двух центров, колеблющихся относительно друг друга. В свою очередь энергия колебания осциллятора может принимать только вполне дискретные значения. Ее можно выразить как $h\nu$, т. е.

$$\frac{m}{2}(2\pi\nu a)^2=h\nu \quad \text{или} \quad a=\sqrt{\frac{h}{2\pi^2\nu m}}. \qquad (26)$$

В таблицах значения частот обычно приводятся в обратных сантиметрах и обозначаются как ω, которое представляет собой число волн данной длины λ, укладывающихся в 1 см, т. е. $\omega=\frac{1}{\lambda}$. Так как частота $\nu=c\frac{1}{\lambda}$, где c скорость света, то при выражении ν в единицах $\frac{1}{\lambda}$ необходимо ω помножить на c.

Приведенная масса m выражается в грамм-молях.

Для отнесения ее к молекуле следует m разделить на число Авогадро (N).

Таким образом

$$a = \sqrt{\frac{hN}{2\pi^2 m\omega c}} = K' \sqrt{\frac{1}{m\omega}}, \tag{27}$$

где $K' = \text{const}$,

$$b = \frac{1}{a\sqrt{4x}} = \sqrt{\frac{2\pi^2 cm\omega 4x}{hN}} = \sqrt{\frac{2\pi^2 cm\omega^2}{hND}} = K'' \sqrt{\frac{m\omega^2}{D}}. \tag{28}$$

Фокс и Мартин [189] произвели вычисление значения b для ряда органических соединений и установили для С—С-, С=С- и С≡С-связей следующую эмпирическую зависимость:

$$b = \frac{3.22}{r_0}. \tag{29}$$

Для С—С-связи в этане $\omega = 990$ см$^{-1}$. Энергия диссоциации $D = 72\,000$ кал/моль или

$$D = \frac{8.4 \cdot 10^4}{6.06 \cdot 10^{23}} \text{ кал/связь} = \frac{8.4 \cdot 10^4\, 4.185 \cdot 10^7}{6.06 \cdot 10^{23}} \text{ эрг/связь} = 5.8 \cdot 10^{-12} \text{ эрг/связь}. \tag{30}$$

$$r_0 = 1.56\,\text{Å}, \text{ т. е. } b = \frac{3.22}{1.56 \cdot 10^{-8}} = 2.06 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}. \tag{31}$$

Поэтому

$$\sigma_т = \frac{bD}{2} = \frac{2.06 \cdot 10^8 \cdot 5 \cdot 10^{-12}}{2} \simeq 6 \cdot 10^{-4} \text{ дин/связь}. \tag{32}$$

Полагая энергию С—С-связи и отвечающую ей частоту собственных колебаний в политене такими же, как и в этане, можно легко вычислить его теоретическую прочность. Согласно рентгенографическим данным, постоянная решетки кристаллитов политена вдоль цепи равна 2.5 Å. Две другие, перпендикулярные первой, равны 7.4 и 4.93 Å. Поэтому число

звеньев в сечении, перпендикулярном С—С-связи, можно считать равным

$$\frac{1}{7.4 \cdot 4.93 \cdot 10^{16}} \simeq 2.7 \cdot 10^{14}. \qquad (33)$$

Число же связей между группами CH_2 соседних плоскостей вдвое больше, так как в элементарную ячейку входят две мономерные единицы, или

$$\sigma_т = 6 \cdot 10^{-4} \times 5.4 \cdot 10^{14} = 3.2 \cdot 10^{11} \text{ дин/мм}^2,$$
$$\text{или около} \simeq 3000 \text{ кг/мм}^2. \qquad (34)$$

Из уравнения $\sigma_т = \frac{bD}{2}$ следует, что теоретическую прочность можно выразить при помощи частоты собственных колебаний его приведенной массы m и абсолютных констант. Действительно, величина b определяется значением ω, m, h и D. Энергия же связи D пропорциональна ω.

Расчет производится следующим образом. Для вибратора, осциллирующего с частотой ν, соблюдается равенство

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}, \qquad (35)$$

где f — квазиупругая сила (модуль эластичности пружины) и m — приведенная масса.

Следовательно, $f = 4\pi^2 m\nu^2$.

Полагая для малых расстояний силу σ пропорциональной деформации, можно считать, что σ, требуемая для растягивания связи на расстоянии x, равна $\sigma = fx$. Если r_0, отвечающее равновесию, принять за начальное, то полное изменение расстояния x при колебаниях с амплитудой a равно $x = a$. Действующая же сила $\sigma = fa$.

При переходе от ν к ω и расчете σ на одну молекулярную связь

$$a = \sqrt{\frac{hN}{2\pi^2 cm\omega}} = 8.187 \cdot 10^{-8} \sqrt{\frac{1}{m\omega}}, \qquad (36)$$

$$f = 4\pi^2 c^2 m\omega^2 = 5.863 \cdot 10^{-2} m\omega^2, \quad (37)$$

т. е.

$$\sigma = fa = 4.8 \cdot 10^{-9} \sqrt{m\omega^3} \text{ дин/связь}. \quad (38)$$

Макромолекула политена представляет собой цепочку химически связанных мономеров $CH_2—CH_2$

$$\ldots CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2— \text{ и т. д.}$$

Поэтому для него $m = 14$, следовательно,

$$\sigma_{C-C} = 4.8 \cdot 10^{-9} \sqrt{14 \cdot (990)^3} \simeq 5.7 \cdot 10^{-4} \text{ дин/связь}. \quad (39)$$

Как видно из сравнения с формулой (32), случайно получилось слишком хорошее схождение результатов, принимая во внимание грубость расчетов.

Таблица 11

Молекула	Тип связи	ω (в $см^{-1}$)	Сила связи $\sigma \cdot 10^4$ дин./связь
Азот	$N\equiv N$	2339	14.3
Амин	$C—NH_2$	1035	4.4
Ацетилен	$C\equiv C$	2159	12.6
Этилен	$C=C$	1630	7.8
Этан	$C—C$	990	5.7
Хлор	$Cl—Cl$	556	2.6
Нитрильная связь	$C\equiv N$	2172	12.3
Кислород	$O=O$	1552	8.3
Бромистый водород	$H—Br$	2479	6.0
Гидроксил . . .	$O—H$	3388	8.3
Водород	$H—H$	4115	9.0

Уравнение $\sigma_т \simeq 4.8 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{m\omega^3}$ позволяет оценить $\sigma_т$ различных веществ.

Пусть, например, требуется определить $\sigma_т$ водородной связи, которая осуществляется путем электростатического взаимодействия между соседними гидроксилами. Для нее $\omega \simeq 200$ $см^{-1}$. $\sigma_{OH-OH} \simeq 4.8 \cdot 10^{-9} \sqrt{17 \cdot (200)^3} \simeq 5.6 \cdot 10^{-6}$

дин/связь, т. е. примерно в 10 раз меньше прочности химической связи.

Можно оценить также прочность σ_∂, обусловленную дисперсионными силами. Согласно измерениям Гросса, частоты собственных колебаний в этом случае приближаются к 100 см$^{-1}$ со стороны более низких частот. Принимая для ω значение 80 см$^{-1}$, получаем $\sigma_\partial = 4.8 \cdot 10^{-9} \times \sqrt{14 \cdot (80)^3} \simeq 10^{-5}$ дин/связь, т. е. примерно в 50 раз меньше $\sigma_т$ химической связи около 60 кг/мм^2. Примерно такое же соотношение между σ_{C-C}, $\sigma_{OH\ldots OH}$ и σ_∂ получается из сопоставления их энергий связи, равных соответственно около 70 000, 6000 и 1000 кал/моль.

Существует еще одна величина, непосредственно связанная с теоретической прочностью материала, которую легко определить на опыте, — это модуль упругости E.

Так как $\Delta\sigma = \frac{\Delta r}{r} E$,

то

$$E_т = \left[\frac{d\sigma}{dr}\right]_{r=r_0} \cdot r_0. \quad (40)^*$$

Применяя уравнение (23), получаем два политена

$$E_{C-C} = 2b^2 Dr_0 = 2 \cdot 4.12 \cdot 10^{16} \cdot 4.35 \cdot 10^{-12}\, 1.56 \cdot 10^{-8} =$$

$$= 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ дин/связь,} \quad (41)$$

т. е. примерно в 10 раз больше σ_{C-C}.

Такое же соотношение между $E_т$ и $\sigma_т$ получается и для других типов связей. В качестве примера можно рассмотреть случай дисперсионных сил. В общем виде $\frac{E_т}{\sigma_т} = \frac{2b^2 Dr_0 \cdot 2}{bD} = 4br_0$. (42)

В данном уравнении наибольшие трудности представляет определение члена b путем непосредственных измерений. Однако это можно сделать косвенным образом, если хорошо известно значение b хотя бы для какого-нибудь одного типа

* Для упрощения предполагается, что закон Гука оправдывается вплоть до разрушения образца.

связи, пользуясь выражением: $b=K'\sqrt{\frac{m\omega^2}{D}}$. Но так как D можно выразить при помощи частоты ω через $h\omega$, то $b=K_3\sqrt{m\omega}$, где $K_3=\text{const}$.

Поэтому для двух различных связей

$$\frac{b_1}{b_2}=\sqrt{\frac{m_1\omega_1}{m_2\omega_2}}. \tag{43}$$

Для политена $\frac{b_\partial}{b_{C-C}}=\sqrt{\frac{80}{990}}\simeq\frac{1}{3}$, или

$$b_\partial=\frac{1}{3}b_{C-C}=\frac{2}{3}\cdot 10^8, \tag{44}$$

где индекс ∂ обозначает, что b отвечает дисперсионным силам. r_0, соответствующее дисперсионным силам, можно принять: $r_0\simeq 3.5\cdot 10^{-8}$ см. Поэтому

$$\frac{E_\partial}{\sigma_\partial}=4b_\partial r_{0\partial}=4\cdot\frac{2}{3}\cdot 10^8\cdot 3.5\cdot 10^{-8}=9.4, \tag{45}$$

т. е. E_∂ тоже примерно в 10 раз больше, чем σ_∂, или σ_∂ — порядка 600 кг/мм². Вообще для грубого определения $\sigma_т$ можно исходить из значения $\sigma_т=0.1E_р$, где $E_р$ — экспериментальное значение E. Модуль же упругости легко измерить, что позволяет просто оценить величину $\sigma_т$ различных веществ.

При вычислении $E_т$ и $\sigma_т$ часто бывает трудно заранее представить себе, какое участие должны принимать те или иные связи. Например, имеют ли значения химические связи для механических свойств политена? Сравнение теоретической и экспериментальной величины $E_т$ и $E_р$ позволяет оценить влияние различных факторов. Так, согласно измерениям модуля упругости политена, $E_р=600$ кг/мм². Теоретическое же значение $E_{C-C}\simeq 24\,000$ кг/мм² и $E_\partial\simeq 600$ кг/мм². Это сравнение показывает, что механические свойства политена определяются дисперсионными силами.

Интересный случай представляет собой бакелит. В соответствии с пространственной структурой этого полимера

можно было бы предположить, что его механические свойства определяются химическими силами. Небольшая же величина модуля упругости ($E_p = 600$ кг/мм^2) указывает на то, что значения упругих констант бакелита практически полностью обусловлены дисперсионными связями.

Аналогичные величины E_p найдены для других пространственных полимеров, например эбонита ($E_p = 400—800$ кг/мм^2). Поэтому следует предположить, что подобные пространственные полимеры представляют собой не единую макромолекулу, а конгломерат пространственных образований, скрепленных друг с другом дисперсионными связями. Предельная прочность подобных материалов $\sigma_т$ тоже должна определяться величиной дисперсионных сил, т. е. быть равной около 60 кг/мм^2, что примерно только в 10 раз выше их технической прочности.

Совершенно по-иному обстоит дело у ориентированных полимеров. E_p льна вдоль волокна равно 11 000 кг/мм^2. Это значение совпадает с вычисленным Мейером[143] значением $E_т$ для наименее прочной глюкозидной связи целлюлозы, а именно: $E_{C-O-C} = 11\,000$ кг/мм^2. Значит, упругие константы целлюлозных волокон обусловлены деформацией валентных связей. Дисперсионными же силами можно пренебречь, их влияние как-то устранено, что может быть объяснено особым строением волокон.

Если бы следующие друг за другом молекулы целлюлозы примыкали друг к другу, как голова к хвосту, то E_p был бы обусловлен значением упругости водородных связей, чему отвечает $E_{O-H}OH$, примерно в 7 раз меньший чем E_{C-O-C}. Целлюлоза состоит из полимерных цепочек глюкозных остатков, соединенных друг с другом атомами кислорода по типу:

(Связь $>C—O—C<$ называется глюкозидной).

Поэтому необходимо предположить, что цепочки расположены не стык в стык, а концы их заходят друг за друга и соприкасаются на длине, равной по крайней мере семи глюкозным звеньям. На самом деле число взаимодействующих звеньев должно быть больше семи, так как вероятность взаимодействия всех радикалов даже при хорошей ориентации отдельных участков полимерных цепей мала. Механическая прочность целлюлозных волокон тоже очень велика. Так, у льна она достигает значений около 150 кг/мм^2, что примерно в семь раз меньше теоретической величины, отвечающей химическим связям.

Большой механической прочностью, приближающейся по своему значению к теоретической, обладают и другие растительные и животные волокна (конопля, шелк, паутина и т. п.). По своему строению эти вещества представляют собой полимерные цепочки, сильно вытянутые в направлении оси волокон. Их рентгенограммы свидетельствуют о наличии упорядоченных областей, в которых некоторые участки соседних цепочек ориентированы относительно друг друга. Как уже говорилось раньше, подобные упорядоченные области, или кристаллиты, образуют своего рода перетяжки, охватывающие в нескольких местах различные длинные изогнутые полимерные цепочки. Взаимодействие соседних макромолекул в таких кристаллитных узлах происходит по большой поверхности. Это приближает суммарную энергию дисперсионных связей к прочности химической связи и даже превышает ее. Поэтому одинаково вероятно как нарушение кристаллитов, так и разрывы основных валентных связей внутри полимерных цепей, что повышает механическую прочность волокон до значений, приближающихся к теоретическим.

Для увеличения прочности искусственных волокон технологию их изготовления стремятся построить так, чтобы она обеспечивала возможно бóльшую ориентацию макромолекул. С этой целью широко применяется продавливание массы

через узкие отверстия, вытяжка нитей и т. п. Таким путем удалось значительно повысить качество тканей.

В настоящее время можно считать доказанной количественную зависимость между ориентацией при вытяжке волокна и повышением его прочности. Первоначальная ориентация происходит уже в процессе формования волокна при продавливании аморфной массы через узкие отверстия. При

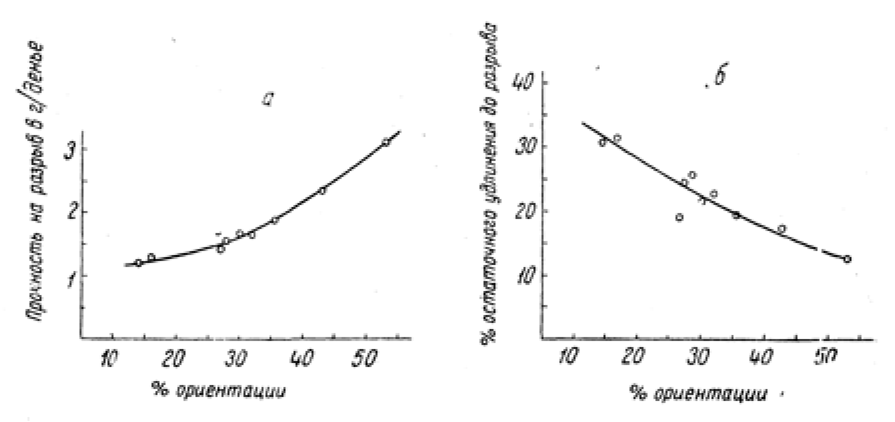


Рис. 132. Зависимость механической прочности σ_p вискозы (*а*) и остаточного удлинения перед разрывом (*б*) от степени ориентации. (По Мейеру [143]).

наматывании нитей им задается дополнительное растяжение, полимерные цепочки выпрямляются и ориентируются в процессе протекания пластической деформации (скольжения друг по другу), что приводит к увеличению жесткости и времени релаксации [78]. Этому способствует наличие водородных связей, прочно скрепляющих полимерные цепочки целлюлозы в ориентированных участках и препятствующих взаимному скольжению цепей. Иллюстрацией может служить рис. 132. Таким образом большая прочность волокнистых веществ обусловлена наличием прочных связей вдоль полимерных цепочек и скреплением отдельных цепочек друг с другом в местах образования ориентированных участков.

В качестве примера мало прочного материала можно указать на каменную соль. Измеренная на опыте величина ее

модуля упругости $E_р = 4000$ кг/мм². Это хорошо сходится с теоретическим расчетом: $E_т = 2000-4000$ кг/мм². Наряду с этим NaCl обладает ничтожной механической прочностью около $\sigma_р = 0.4-0.6$ кг/мм², что указывает на влияние каких-то побочных факторов.

Рис. 133. Схематическое изображение трещины.

Большое расхождение в значениях $\sigma_т$ и $\sigma_р$ наблюдается и у многих других материалов. Среди них можно назвать цинк $\left(E_р = 12\,600 \text{ кг/мм}^2 \text{ и } \sigma_р = 2 \text{ кг/мм}^2, \text{ т. е. } \frac{\sigma_р}{0.1E_р} \simeq \frac{1}{600}\right)$, медную проволоку $\left(E_р = 10^4 \text{ кг/мм}^2, \sigma_р = 20 \text{ кг/мм}^2, \frac{\sigma_р}{0.1E_р} \simeq \frac{1}{50}\right)$, силикатные стекла $\left(E_р = 8000 \text{ кг/мм}^2, \sigma_р = 20 \text{ кг/мм}^2, \frac{\sigma_р}{0.1E_р} = \frac{1}{40}\right)$ и ряд других веществ.

Согласно Гриффитцу[43], низкие значения механической прочности твердых тел обусловлены тем, что на их поверхности всегда присутствуют трещинки (рис. 133). Если радиус кривизны такой трещины достаточно мал, то усилие ее у края может в сотни раз превышать среднее напряжение, рассчитанное на площадь сечения образца, и достигать значений теоретической прочности.

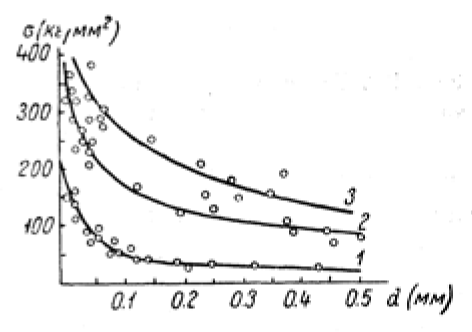


Рис. 134. Зависимость механической прочности $\sigma_р$ стеклянных нитей от толщины d. (По Журкову[67, 68]).

Кривые: *3* отвечает образцам, у которых поверхностный слой глубоко протравлен; *2* — протравленному на 2—10 μ; *1* — нетравленному стеклу.

Доказательством правильности этой точки зрения являются опыты Иоффе[76] и его учеников.

Производя разрыв образцов каменной соли с одновременным растворением поверхности для снятия трещин, Иоффе удалось повысить прочность от 0.4 до 30 и даже 150 кг/мм². Приближение к теоретической прочности им было достигнуто также в опытах с резким нагреванием шара NaCl, который внезапно погружался в воду при 100° Ц или в расплавленное олово при 600° Ц после предварительного охлаждения в жидком воздухе. Расчет, проведенный Гринбергом[76], показывает, что при этом в центре шара развивалось растягивающее усилие порядка 60 кг/мм². Опыт с небольшими шарами NaCl показал, что некоторые из них не растрескивались, т. е. кристаллы выдержали (в центре) растягивающее усилие $\sigma_p = 60$ кг/мм² без разрушения.

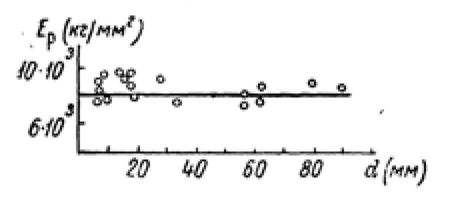


Рис. 135. Зависимость модуля упругости E_p стеклянных нитей от толщины d. (По Журкову[67, 68]).

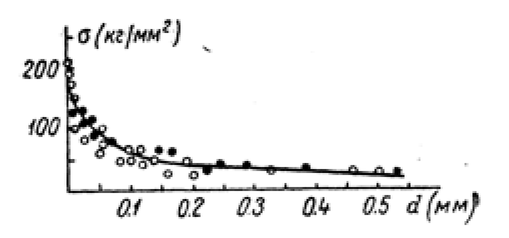


Рис. 136. Зависимость механической прочности стеклянных нитей от толщины d для отожженных (светлые кружки) и неотожженных (черные кружки) образцов. (По Журкову[67, 68]).

Из дальнейших исследований в этом направлении особенно следует отметить работы Журкова[67, 68]. Он изучал прочность стеклянных нитей, протравленных предварительно плавиковой кислотой для снятия поверхностных трещин. Для уничтожения влияния ориентации, которая могла появиться при вытягивании нитей, образцы предварительно подвергались отжигу при 580° Ц. Как видно из рис. 134, сильное травление значительно повышает механическую прочность стекла.

Увеличение σ_p с уменьшением диаметра нитей нельзя объяснить влиянием поверхностного слоя, так как оказалось,

что модуль Юнга не зависит от толщины, а прочность отожженных и неотожженных образцов одинакова (рис. 135, 136).

Дальнейшие опыты Журкова показали, что эффект упрочнения тонких образцов представляет собой чисто статистическое явление и определяется меньшей вероятностью наличия неоднородностей в тонких образцах по сравнению с толстыми. Травление не только снимает трещины, находящиеся на поверхности, но и обнажает внутренние неоднородности. При снижении толщины нити уменьшается вероятность наличия в образце опасной трещины. Поэтому у тонких нитей чаще наблюдается повышенное значение прочности.

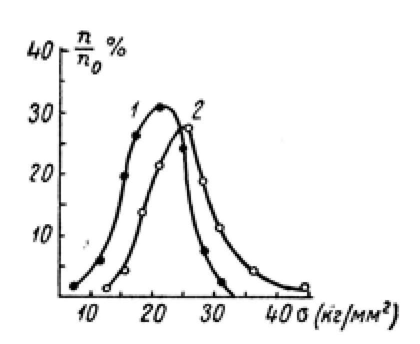


Рис. 137. Разброс прочности стеклянных нитей. (По Журкову [67, 68]).

По оси ординат отложено отношение числа $\left(\frac{n}{n_0}\right)$ образцов, обладающих данной прочностью к общему числу разорванных образцов, по оси абсцисс — механическая прочность.

Кривые: *1* отвечает нитям толщиной в 300 μ; *2* — нитям толщиной 100 μ. Каждая кривая получена путем разрыва 100 образцов.

Опыт полностью подтвердил эти статистические соображения.

Из рис. 137 видно, что значения прочности действительно являются чисто статистическими, причем наиболее вероятная величина $\sigma_р$ повышается с уменьшением диаметра нитей. Как показало исследование, это наиболее вероятное значение является функцией периметра нити и при образцах одинаковой длины обратно пропорционально радиусу нити.

С уменьшением толщины $\sigma_р$ возрастает и достигает у травленых образцов значений $\sigma_р = 400$ кг/мм, что близко к теоретическому (модуль упругости стеклянных нитей оказался равным $E_р = 7500$ кг/мм², т. е. $\sigma_т = 0.1 E_р = 750$). Из кривых рисунка следует, что при меньших толщинах $\sigma_р$ должно значительно повыситься. Для тонких травленых кварцевых

нитей Журков получил: $\sigma_р = 1200-1600$ кг/мм^2, и $E_р = 10000$ кг/мм^2, т. е. $\sigma_т \simeq 1000-2000$ кг/мм^2. Таким образом можно считать, что в опытах с кварцевыми нитями Журков достиг значения теоретической прочности.

Исключительные по изяществу и простоте опыты Иоффе и Журкова впервые экспериментально установили причину, обусловливающую разницу между теоретической и реальной прочностью твердых тел.

На основании всего изложенного можно сказать, что теория твердого тела хорошо согласуется с результатом опыта. Механические свойства многих веществ отражают в себе природу сил молекулярного взаимодействия, так что по значению их механических констант можно сделать заключение о строении вещества. Низкая же механическая прочность некоторых материалов обусловлена их неоднородностью. Наиболее опасны поверхностные трещины, по мере удаления которых $\sigma_р$ стремится достигнуть теоретического значения ($\sigma_т$).

В табл. 12 приведены теоретические и экспериментальные значения модулей упругости и механической прочности различных веществ.

При рассмотрении этой таблицы следует сделать следующие замечания: о природе сил воздействия, обусловливающих механические свойства твердых тел, можно сделать заключение из сопоставления измеренного значения модуля упругости ($E_р$) и его теоретического значения для различных типов взаимодействия. Отклонения величины $\frac{\sigma_р}{0.1E_р}$ от 1 дает представление о влиянии побочных факторов, снижающих механическую прочность по отношению к ее теоретическому значению (табл. 12).

При рассмотрении вопроса о влиянии ориентации следует остановиться еще на одной точке зрения.

Степанов[175] считает, что большая механическая прочность ориентированных и в том числе волокнистых материалов связана также с анизотропией в модулях упругости вдоль

Таблица 12

Название вещества	Модуль упругости (в кг/мм²)		Механическая прочность к разрыву (в кг/мм²)		Отношение $\frac{\sigma_р}{0.1E_р}$	Силы, обусловливающие механические свойства
	теоретическое значение $E_т$	экспериментальное значение $E_р$	теоретическое значение $\sigma_т$	экспериментальное значение $\sigma_р$		
Каменная соль	2000—4000	4000	200—400	0.44	$\frac{1}{1000}$	Ионные связи
То же, после травления в воде	2000—4000	4000	200—400	30—150	$\frac{3}{4}$ — $\frac{1}{3}$	Ионные связи
То же, определенная по растрескиванию шара	2000—4000	4000	200—400	60	$\frac{1}{7}$	Ионные связи
Толстые стеклянные нити	—	8000	—	20	$\frac{1}{40}$	Химическая связь
Тонкие стеклянные нити, травленые во фтористоводородной кислоте	—	8000	—	400	$\frac{1}{2}$	То же
Травленые тонкие кварцевые нити	—	10 000	—	1500	1.5	» »
Асбестовые нити	—	10 700	—	365	$\frac{1}{3}$	» »
Слюда	—	15—18 000	—	135—300	$\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$	» »
Медная проволока	—	10 000	—	40	$\frac{1}{250}$	» »

Таблица 12 *(продолжение)*

Название вещества	Модуль упругости (в кг/мм²)		Механическая прочность к разрыву (в кг/мм²)		Отношение $\frac{\sigma_p}{0.1E_p}$	Силы, обусловливающие механические свойства
	теоретическое значение $E_т$	экспериментальное значение E_p	теоретическое значение $\sigma_т$	экспериментальное значение σ_p		
Алюминиевая проволока . . .	—	6500—7500	—	12	$\frac{1}{50}-\frac{1}{60}$	Химическая связь
Цинк	—	12 000	—	2	$\frac{1}{500}$	То же
Стальная проволока	—	20 000	—	200	$\frac{1}{10}$	„ „
Лен	11 000	11 000	1000	170	$\frac{1}{6}$	Химические глюкозные связи
Натуральный шелк	$E_{CO-NH}=$ $=27000$; межмолекулярная связь: $E_{CONH\ldots CONH}\sim$ $\sim E_т=2700$ $E_д=600$	10 000	2500 250 30	80—100	$\frac{1}{10}$	Химические и водородные связи
Индийская конопля (рами) .	$E_{C-O-C}\simeq 11\,000$ $E_{OH\ldots OH}=1000$	11 000	1000	100	$\frac{1}{10}$	Химические и водородные связи

Таблица 12 *(продолжение)*

Название вещества	Модуль упругости (в кг/мм²)		Механическая прочность к разрыву (в кг/мм²)		Отношение $\frac{\sigma_p}{0.1E_p}$	Силы, обусловливающие механические свойства
	теоретическое значение $E_т$	экспериментальное значение E_p	теоретическое значение σ_p	экспериментальное значение σ_p		
Сухая вискозная нить	$E_{C-O-C} \simeq 11\,000$ $E_{OH\ldots OH} \simeq$ $\simeq 11\,000$					
Неориентированная		1200		25		
Хорошо ориентированная . .		3500		81	$\frac{1}{4}$	Водородные связи
Полиамидный шелк	$E_{NH-CO} \simeq 27\,000$ $E_{CONH\ldots CONH} \simeq$ $\simeq 2700$ $E_\partial \simeq 600$					
Неориентированный		500		3		Дисперсионные силы
Ориентированный				80		Водородные связи
Бакелит „С"	$E_{C-C} \simeq 30\,000$ $E_{C-O-C} \simeq 10\,000$ $E_\partial \simeq 600$	500—700	3000 50—70	4—7	$\frac{1}{10}$	Дисперсионные силы

Таблица 12 *(продолжение)*

Название вещества	Модуль упругости (в кг/мм²)		Механическая прочность к разрыву (в кг/мм²)		Отношение $\frac{\sigma_p}{0.1E_p}$	Силы, обусловливающие механические свойства
	теоретическое значение $E_т$	экспериментальное значение E_p	теоретическое значение $\sigma_т$	экспериментальное значение σ_p		
Аминопласты	$E_{CONH\ldots CONH} \simeq$ $\simeq 2700$ $E_д \simeq 600$	800	80	4—5	$\frac{1}{20}$	Дисперсионные силы
Полиметилметакрилат (плексиглаз)	$E_д \simeq 600$	400—600	~30	6—7	$\frac{1}{4}$	То же
Поливинилхлорид	$E_д \simeq 600$	450—900	~30	6—7	$\frac{1}{4}-\frac{1}{7}$	„ „
Совместный полимер винилхлорида с метилметакрилатом	$E_д \simeq 600$	400—800	~30	5—7	$\frac{1}{6}-\frac{1}{5}$	„ „
Резина из натурального каучука при —253° Ц	$E_д \simeq 600$					
Неориентированная		600		10	$\frac{1}{6}$	„ „
Ориентированная				70	1	„ „
Резина из натурального каучука при 20° Ц	$E_д \simeq 600$					
Неориентированная		0.06—0.2				
Ориентированная		200		20	1	„ „

Таблица 12 *(продолжение)*

Название вещества	Модуль упругости (в кг/мм²)		Механическая прочность к разрыву (в кг/мм²)		Отношение $\frac{\sigma_p}{0.1 E_p}$	Силы, обусловливающие механические свойства
	теоретическое значение $E_т$	экспериментальное значение E_p	теоретическое значение $\sigma_т$	экспериментальное значение σ_p		
Резина из нитрильного каучука при —253° Ц	$E_д \simeq 600$					
Неориентированная				13	$\sim \frac{1}{5}$	Дисперсные силы
Ориентированная				50	~ 1	То же
Совместный полимер винилхлорида с винилацетатом	$E_д \simeq 600$					
Неориентированный		600		10	$\frac{1}{6}$	" "
Ориентированный				40	$\frac{2}{3}$	" "
Полинитрилакрилат						
Неориентированный				5		" "
Ориентированный				30		" "
Полистирол	$E_д \simeq 600$					
Неориентированный		600		2.6	$\sim \frac{1}{20}$	" "
Ориентированный				9.6	$\sim \frac{1}{6}$	" "

и поперек волокна. В продольном направлении (по длине цепи) молекулы соединены химическими силами, которые обусловливают большое значение модуля. Между собой же волокна скреплены силами Ван-дер-Ваальса, которым отвечает гораздо меньшее значение E.

Наличие большой разницы в E должно препятствовать прорастанию трещин в направлении, перпендикулярном к оси с бо́льшим модулем. Трещине выгодно завернуть в сторону уменьшения E и таким образом на узкой щели образовать закругление, которое не представляет опасности.

Свои соображения Степанов подтверждает следующим опытом: нанесение царапины на поверхность слюды не понижает ее механической прочности. Образованная начальная трещина не развивается. Степанов объясняет это тем, что в плоскости слюды молекулы связаны друг с другом силами основной валентности (большое значение E). Отдельные же слюдяные листочки скреплены друг с другом более слабыми силами, действующими на бо́льших расстояниях. Отвечающий им модуль мал и обусловливает легкую расщепляемость листков. Наличие значительно большего модуля в перпендикулярном направлении только облегчает расщепление, так как мешает растущей трещине свернуть в сторону.

Представления Степанова верны с точки зрения механики. Они интересны и требуют постановки соответствующих измерений упругих констант и сопоставления их со значением прочности. Приведем еще один пример, указывающий на важное значение сильно выраженной анизотропии для роста трещин.

Если на краю резиновой полоски из натурального каучука сделать надрез, то уже при сравнительно небольшом удлинении надрез распространится вглубь, что быстро приводит к разрыву. Если же вначале сильно растянуть резину, т. е. вызвать в ней появление несравненно бо́льших напряжений, но вместе с тем и ориентации, и потом сделать надрез, то последний только растягивается и не прорастает в глубину.

Следует отметить еще одно обстоятельство, играющее большую роль в повышении механической прочности высокомолекулярных веществ. При рассмотрении процесса холодного течения было обращено особое внимание на разницу в механизмах пластической деформации металлов и способных к высокой ориентации пластмасс. При растягивании металлической проволоки наличие неоднородностей по диаметру вызывает образование „шейки“ в наиболее тонком месте. Вязкое сопротивление и прочность в области сужения остаются практически прежними. Поэтому пластическое течение продолжает развиваться преимущественно в „шейке“ благодаря все возрастающему напряжению в этом месте. Таким образом любая неоднородность по толщине неминуемо возрастает в процессе растяжения и служит местом и причиной пониженной прочности материала.

Наоборот, в полимере ориентация макромолекул в местах сужения приводит к возрастанию внутренней вязкости, прочности и модуля упругости. Поэтому как при пластическом течении, так и при упругом растяжении деформация в шейке прекращается и развивается в более толстых участках. Иначе говоря, в процессе растяжения происходит автоматическое нивелирование неоднородностей по толщине и связанное с этим выравнивание напряжений по всему образцу. Ориентированное волокно и растянутая резина из натурального каучука гораздо более однородны, чем медная проволока или плохо ориентирующийся при растяжении полимер. Это обстоятельство тоже должно играть важную роль в повышении прочности.

Таким образом высокие механические свойства хорошо ориентированных полимеров обусловливаются тремя причинами: переходом от сил Ван-дер-Ваальса к силам основной валентности благодаря перехвату макроцепей кристаллитами, уменьшению вероятности прорастания трещин в связи с разницей в модулях упругости в продольном и поперечном направлениях и автоматическим выравниванием и залечиванием неоднородностей в процессе растяжения. В настоящее

время нет достаточного экспериментального материала для установления удельного значения каждого из этих факторов. Это дело ближайшего будущего.

Большое количество высокомолекулярных материалов применяется в смеси с наполнителями. В основном это делается с целью удешевления продукции. Опыт показывает, что минеральные порошки сравнительно мало сказываются на механической прочности пластмасс. Гораздо лучшим наполнителем являются опилки. Но особенно сильное упрочняющее действие оказывают волокнистые материалы. При значительном процентном содержании они образуют своего рода гибкую пространственную ферму, состоящую из перепутанных и склеенных друг с другом волокон. Механическая прочность подобной пластмассы в значительной мере определяется свойствами волокнистого наполнения, в результате чего повышается σ_p и резко снижается хрупкость изделия.

Интересным примером может служить пластмасса, полученная путем склеивания стеклянной ткани полимеризующимися смолами. Прочность подобного материала превышает σ_p дюралюминия (в расчете на единицу веса). Заслуживает внимания и процесс ее получения, состоящий в следующем.

Из дерева или другого материала приготовляется форма. На нее последовательно наслаиваются листы стеклоткани,* пропитанной склеивающим составом. Поверх всего накладываются листы резины или целлофана, целлулоида и т. п., края которых скреплены с вакуумной камерой. При откачке воздуха слои стеклоткани прижимаются к форме атмосферным давлением и плотно ее облегают. Затем пропитывающий материал полимеризуется до твердого состояния путем нагревания. Таким образом удается получить прочные изделия большой поверхности и самой разнообразной формы без всяких швов и заклепок.

---

* Стеклянное полотно прядется из тончайших стеклянных нитей, получаемых путем вытягивания их из размягченной массы.

Особое место занимают некоторые так называемые активные наполнители, применяемые в резиновой промышленности. Некристаллизующиеся при растяжении резины обладают гораздо меньшей прочностью, чем кристаллизующиеся. Однако они ее резко повышают при введении сажи (примерно в 15—20 раз). Вместе с тем ряд других так называемых инертных наполнителей мало сказывается на прочности каучуков.

Упрочняющее действие сажи связано с адсорбцией на ней макромолекул каучука. Известно, что выделяющееся при этом количество теплоты различно для разных сортов сажи; оно пропорционально упрочняющему действию.

Полимерные цепочки адсорбируются своими частями на мелких зернах сажи, и в этих местах образуются узлы, связывающие цепи друг с другом и повышающие участие сил основной валентности при разрыве. Действие кристаллизации и введение сажи подобны друг другу. В связи с этим введение активных наполнителей гораздо слабее сказывается на механических свойствах резин кристаллизующихся каучуков, например натурального.

Понятным становится и специфичность отдельных наполнителей, улучшение их действия в случае гидрофобизации поверхности и т. п.

Следует, однако, отметить, что упрочняющее действие активных наполнителей на механические свойства резин состоит не в увеличении абсолютного значения прочности, а в изменении ее температурной зависимости. Механическая прочность резины и каучуков падает при нагревании. У некоторых из них, например у изделий из натурального каучука, резкое уменьшение σ_p до небольших значений происходит выше 80° Ц, у других же (натрий бутадиенового) — близ комнатной температуры. Введение сажи смещает кривую зависимости σ_p от T вправо. При этом у кристаллизующихся каучуков, например натурального и хлоропренового, действие наполнителей мало сказывается на истинном значении проч-

ности в температурной области, в которой их кристаллы устойчивы.

Здесь следует оговориться, что в технике расчет прочности резин производится на первоначальное сечение. При этом не учитывается большое изменение диаметра образца, происходящее при шести-, семикратном удлинении к моменту разрыва. В качестве иллюстрации сказанного на рис. 138—141 приводятся результаты, полученные Боонстра [13]. При пересчете σ_p на истинное сечение Боонстра умножал полученное значение разрывного усилия на удлинение, вместо того чтобы делить на сечение. Благодаря тому, что объем образцов остается при растяжении практически неизменным, это приводит к одним и тем же величинам.

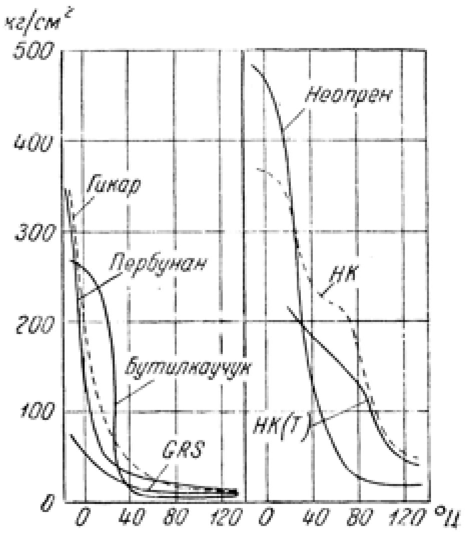


Рис. 138. Температурная зависимость механической прочности резин σ_p из каучуков, не содержащих наполнителей (незагруженных). Расчет прочности сделан на первоначальное сечение. (По Боонстра [13]).

НК — резина из натурального каучука с обычным содержанием серы; *НК (Т)* — то же с тиурамом в качестве ускорителя; гикар и пербунан представляют собой резину на основе совместного полимера бутадиена с нитрилом акриловой кислоты; *GRS* — соответственно бутадиена со стиролом; неопрен — резину из хлоропренового каучука.

Как видно из приведенных рисунков, прочность резин из некристаллизующихся синтетических каучуков, не содержащих наполнителей, при соответственных температурах мало отличается от прочности резин из натурального каучука. Низкие значения σ_p при комнатной температуре, получаемые при измерении в стандартных условиях, обусловлены их худшей температурной зависимостью. Введение наполните-

лей перемещает кривую $\sigma_p = f(T)$ вправо и делает возможным их применение в рабочих условиях.

Введение наполнителей преследует еще одну цель, а именно — борьбу с самопроизвольным растрескиванием

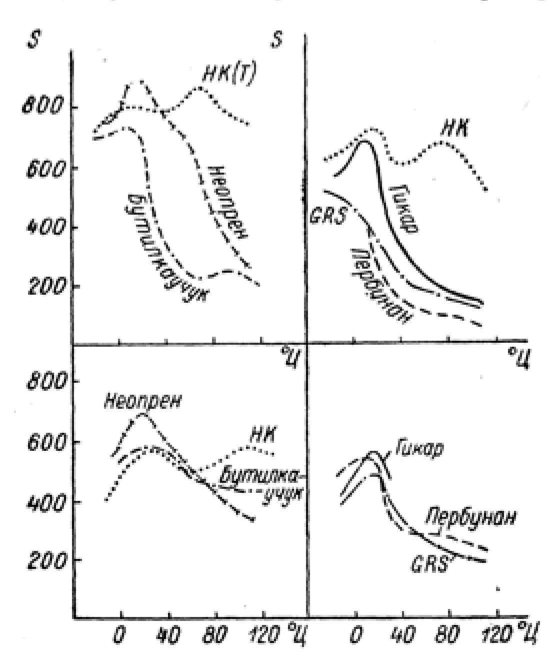


Рис. 139. Удлинение до разрыва (S) тех же резин, вверху незагруженных, внизу загруженных сажей.

линейных полимеров с течением времени. Это явление особенно сильно проявляется в деталях, в которых запрессованы металлические части.

Композиции, содержащие свыше 30% даже порошкообразного наполнителя, в значительной мере предохранены от подобного растрескивания.

Процессы трещинообразования в полимерах очень удобно наблюдать в прозрачных образцах, например в изделиях из полиметилметакрилата („оргостекло"). Если на его поверхность капнуть растворителем (бензолом и т. п.) и рассматри-

вать ее под микроскопом, то легко заметить большое количество мелких трещин, которые при стоянии на воздухе постепенно исчезают из поля зрения. Это обусловлено следующими причинами. Трещины на поверхности имеются

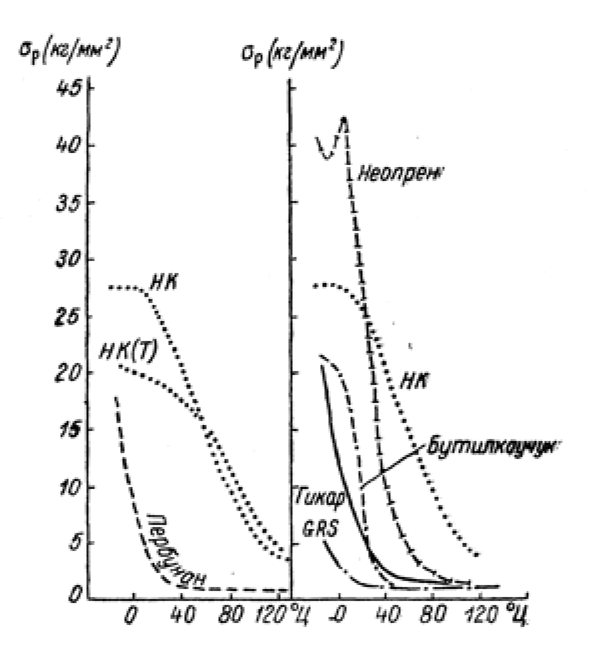


Рис. 140. Температурная зависимость механической прочности незагруженных сажей резин, пересчитанная на истинное сечение при разрыве.

всегда. В результате набухания их наружная часть раскрывается, образуя клин, внутренность которого заполняется растворителем и становится заметной благодаря разнице в коэффициентах преломления. По мере испарения и диффузии растворителя в более глубокие слои трещина вновь закрывается.

Это явление имеет много общего с тем, что наблюдается в силикатных стеклах. В очень интересных опытах Гребенщиков[42] показал, что поверхностные трещины силикатных стекол быстро покрываются пленкой SiO_2, набухающей

вследствие поглощения влаги из воздуха. Пленка распирает трещину и вызывает ее распространение вглубь образца,

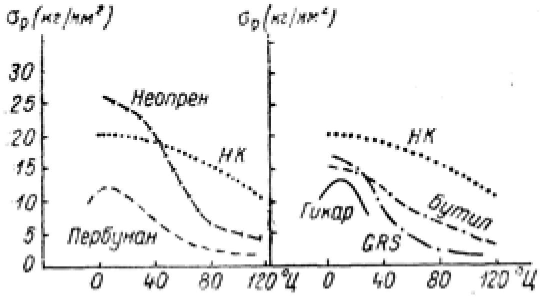


Рис. 141. То же, что и на рис. 142, для тех же резин, загруженных сажей в качестве наполнителя. Обозначения на кривых те же, что и на рис. 138.

на чем и основан метод резания стекол при помощи алмаза. Так, например, Гребенщиков показал, что в вакууме и сухом воздухе алмазная царапина не растет.

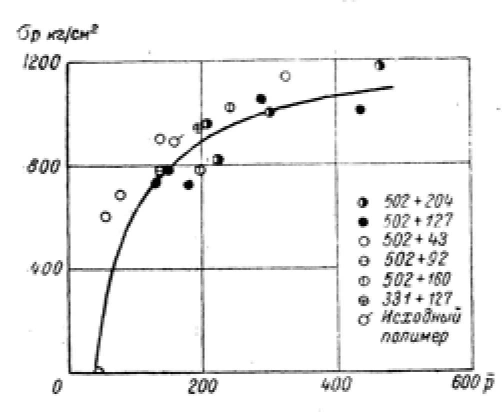


Рис. 142. Зависимость механической прочности ацетилцеллюлозы от степени полимеризации. (По Сукне и Харрису[178]). В углу чертежа приведены степени полимеризации компонентов.

В пластмассах, состоящих из линейных макромолекул, трещины возникают и внутри материала, особенно под действием внешних нагрузок. При большом количестве мелких трещин они образуют полости с полным внутренним отражением — так называемое „серебро“. Это часто наблюдается на ветровых стеклах автомобилей и т. п. Для борьбы с подобным явлением в пластмассу вводят нелетучий пластификатор.

Пространственные полимеры гораздо устойчивее по отношению к возникновению трещин и не образуют „серебра".

При изучении механических свойств полимеров невольно возникает вопрос о зависимости их прочности от молекулярного веса. При этом имеет смысл говорить лишь о σ_p, так как теоретическое значение $\sigma_т$ зависит только от рода связей, остающихся одними и теми же при всех ступенях полимеризации. Опыты Сукне и Харриса[178] показывают, что техническая прочность повышается с увеличением молекулярного веса примерно до $\overline{P}=200$ и дальше растет очень слабо (рис. 142). У твердых полимеров это явление связано главным образом с уменьшением хрупкости полимера при увеличении $\overline{P}$ за счет возрастания гибкости макромолекул. Низкомолекулярные линейные полимеры ($\overline{P}=50-100$) легко крошатся и дают трещины. Пространственные полимеры более прочны. Так, например, фенолформальдегидные смолы в первой растворимой стадии поликонденсации (бакелит А, новолачная смола) представляют собой хрупкую, легко крошащуюся массу. Пространственный же полимер (бакелит С), получающийся путем сшивания отдельных макромолекул бакелита А, точится на станке и обладает значительной механической прочностью.

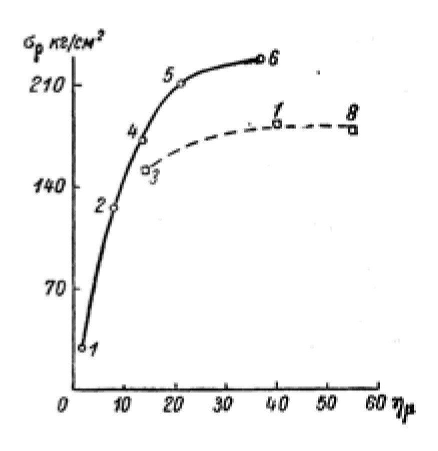


Рис. 143. Зависимость прочности σ_p резини из различных природных каучуков от вязкости η_p разбавленных растворов последних. (По Джонсону[57]).

η_p характеризует значение молекулярного веса каучука. Номерами обозначены типы каучуков: *1* — солидаго; *2* — низкомолекулярная фракция чиант; *3* — светлый креп; *4* — криптостегия; *5* — гваюла; *6* — высокомолекулярная фракция чиант; *7* — вальцованный светлый креп; *8* — смокедшит.

На кривых рис. 142 и 144 нанесены значения прочности, отвечающие разным соотношениям различных фракций аце-

тилцеллюлозы. Как видно из рисунков, значение прочности не зависит от того, из каких фракций составлена смесь, а определяется только средним значением $\overline{P}$. Иначе говоря, полидисперсность мало сказывается на механических свойствах полимера.

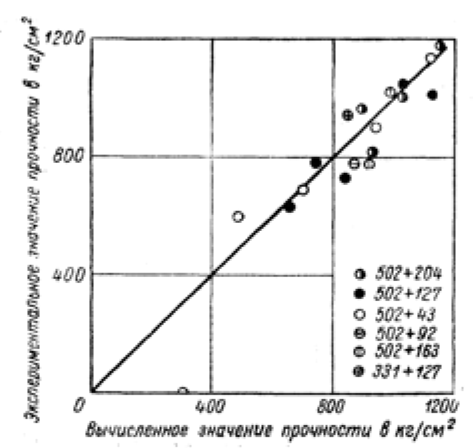


Рис. 144. Сравнение наблюдаемой и вычисленной (в предположении аддитивности) величины прочности ацетилцеллюлозных пленок, полученных из смеси отдельных фракций. (По Сукне и Харрису[178]).

Джонсон[57] получил аналогичную зависимость $\sigma_p = f(P)$ для резин из природных каучуков разного происхождения.

Все каучуки он фракционировал и определял веса каждой фракции и соответствующие им вязкости разбавленных растворов. В качестве характеристики молекулярных весов он пользовался значением вязкости η_μ, отвечающей максимуму весового распределения для каждого сорта каучука. Как видно из кривых рис. 143, значения механической прочности σ_p резин, изготовленных из разных каучуков, расположились по двум кривым. Вместе с тем σ_p для всех сортов растет с увеличением P только в начале кривой $\sigma_p = f(\eta_\mu) = f(P)$. При дальнейшем увеличении η_μ кривые стремятся к насыщению.

Максимальное растяжение $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max.}$ до разрыва лимитируется хрупкостью полимера. Поэтому $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max.}$ имеет примерно ту же зависимость от $\overline{P}$, что и σ_p (рис. 145).

В конце разбора механических свойств твердых тел мы остановимся еще на одном технически важном свойстве, а именно — клеющей способности разных веществ. Она тесно связана с общими положениями о прочности твердых тел.

Невольно напрашивается вопрос: какова вообще роль клея? Почему расколотый образец не схватывается вновь с прежней силой при составлении его из оторванных половинок? Причина этого может лежать, во-первых, в изменении поверхности и слишком малой вероятности составления всех соприкасающихся точек обеих половин в их первоначальных положениях. Во-вторых, на свежеобразовавшихся поверхностях адсорбируется пленка воздуха. Подобная газовая подушка препятствует полному контакту при составлении образца из отдельных частей. Характерно, что простое перемещение одной плоскости решетки относительно другой, как это происходит при сдвиге в монокристалле, не уменьшает, а увеличивает прочность образца (см. стр. 128—132).

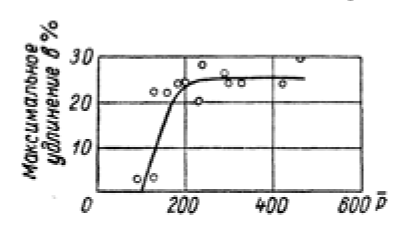


Рис. 145. Зависимость значения максимального удлинения ацетилцеллюлозы до разрыва от степени полимеризации [178].

Интересные опыты Обреимова [157] несколько проясняют данный вопрос. Вводя клин между слоями слюды в вакууме, Обреимов обнаружил, что при возвращении отодранных краев в первоначальное положение для повторного расщепления по тому же месту требовалось примерно такое же усилие, что и первоначально, т. е. образец как бы вновь восстанавливался. Одновременно с этим при разряжении порядка 10^{-4}—10^{-5} мм ртутного столба в момент раскалывания наблюдалась флуоресценция. Если слюду расщепить в вакууме, а затем повысить и давление до 0.1 мм ртутного столба, то можно заметить вспышку света в газе. Это явление сопровождалось уменьшением прочности слюды при вторичном раскалывании. Обреимов связывает такое понижение сил сцепления со снятием зарядов, сидевших на поверхности слюды. Возникновение подобных зарядов можно приписать наличию на поверхности ионов. Разрядка отколотых слоев (свечение) и налипание молекул воздуха служат

причиной инертности по отношению друг к другу расколотых половинок. Первое действие клея, повидимому, заключается в адсорбции его на поверхности склеиваемого тела и замещении покрывающих ее молекул воздуха. Адсорбция и адгезия клея связаны с понижением поверхностей энергии на границе с твердым телом. Если оно полярно, то частицы цементирующего вещества ориентируются на нем своими дипольными концами.

Согласно рентгенографическим исследованиям, при нанесении на металл молекулярного слоя жирных кислот они прочно ориентируются на нем, обращаясь к его поверхности кислотными радикалами, образующими соли с внешним слоем атомов металла. Подобная специфичность важна с точки зрения вытеснения и замещения адсорбционной воздушной пленки, находящейся на поверхности. Однако не следует придавать этому преимущественного значения и связывать прочность склеивания с величиной сил взаимодействия между молекулами склеиваемых поверхностей и клея, как это часто делается.

Как показали наши опыты, прочность отрыва от твердой ртути несмачиваемых ею железа и стекла оказалась такой же, как и по отношению к амальгамированной меди. Это говорит об отсутствии связи между смачиваемостью и прочностью склейки.

Оказалось, что гораздо большее значение имеет разница в коэффициентах расширения α. Так, например, высокое значение α пластмасс обусловливает гораздо худшее примораживание к ним льда по сравнению с металлами, хотя и в данном случае смачиваемость не играет роли. Это было проверено специальными опытами с прибавлением к воде масляной кислоты, вызывающей полное смачивание указанных веществ водой. (Вследствие значительной разницы в коэффициентах расширения льда и пластмасс возникающие при охлаждении напряжения обусловливают отскакивание льда от подкладки).

В качестве иллюстрации в табл. 13 и 14 приводятся результаты наших с Мареем[103] измерений прочности пример-

зания льда к разным смачивающимся и несмачивающимся материалам.

Таблица 13

Прочность приставания льда к разным веществам

Испытуемая система	Прочность (в кг/см²)	Примечание
Медь—лед	21	Смачивается
Ртуть—амальгамированная медь	19.4	Смачивается
Ртуть—медь	21	Смачивается
Лед—стекло	19	Смачивается
Лед—железо	20	Смачивается
Ртуть—железо	21	Не смачивается
Ртуть—стекло	22.3	" "

Таблица 14

Прочность приставания льда к пластмассам

Испытуемая система	Прочность (в кг/см²)	Примечание
Полистирол—вода	2.2	Не смачивается
Полистирол—вода с масляной кислотой	2	Смачивается
Полиметилметакрилат—вода . .	2	Не смачивается
Полиметилметакрилат—вода с масляной кислотой	2.2	Смачивается
Эбонит—вода с масляной кислотой	1.9	"
Эбонит—вода	2.1	Не смачивается
Эскапон—вода	1.8	" "
Эскапон—вода с масляной кислотой	2	Смачивается

Прочность склейки определяется в первую очередь внешними побочными факторами, как то: образованием и ростом трещин, распределением напряжений, и т. п. Характерным

примером может служить рис. 146, на котором изображена температурная зависимость клеющей способности чистой (кривая *а*) и пластифицированной минеральным маслом (кривая *б*) канифоли[145].

Для испытания расплавленная смола наносилась тонким слоем на склеиваемые полированные поверхности стальных цилиндров, которые потом сильно сжимались, после чего производился разрыв при соответствующей температуре. Ниже T_g клей хрупок. Кроме того, из-за разницы в температурных коэффициентах расширения и невозможности релаксировать в силу большого значения вязкости клей легко отскакивает от поверхности. Поэтому ниже T_g прочность склейки практически равна нулю.

При высоких температурах вязкость клея мала. Поэтому склеиваемые поверхности скользят друг по другу. Максимальная прочность отвечает примерно $\eta = 10^9$ пуаз. При этом вязкость достаточно велика для сцепления образцов. Вместе с тем клей еще успевает релаксировать, и напряжения, возникающие в нем (за счет разницы коэффициентов расширения), рассасываются. При вязкости около $\eta = 10^{10}$ пуаз релаксация настолько замедлена, что уже заметно проявляется отслаивание клея от подкладки. Это приводит к резкому уменьшению прочности склейки.

Прибавление пластификатора смещает T_g, а вместе с ним и всю кривую в область более низких температур.

Хотя прочность склейки низкомолекулярными веществами в максимуме $\sigma_р = f(T)$ достаточно велика, но ограничение клеющей способности узким температурным интервалом делает невозможным их применение в качестве технических клеев. В этом отношении большим преимуществом обладают полимеры. При нагревании они переходят в высокоэластическое состояние, сохраняя большое значение макроскопической вязкости. Ниже T_g макромолекулы полимера все же обладают некоторой гибкостью, вследствие чего хрупкость полимеров значительно меньше, чем простых аморфных веществ.

По этим причинам температурный интервал клееспособности полимеров сильно растянут. Примером может служить рис. 147, который иллюстрирует результаты, полученные Михайловым[145] при изучении температурной зависимости клею-

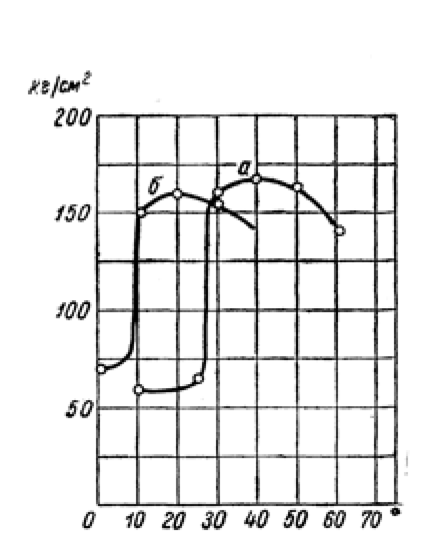


Рис. 146. Температурная зависимость прочности склейки металла канифолью (в кг/см²). (По Михайлову [145]).

Кривые: *а* — чистая канифоль; *б* — канифоль, пластифицированная 5% минерального масла.

σр (кг/см²)
220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0
1 2 3 4
-10 0 10 20 30 40 50 60 °Ц

Рис. 147. Температурная зависимость прочности склейки металлических поверхностей полимерами. (По Михайлову [145]).

Кривые: *1* — полистирол; *2* — фильтрованный шеллак; *3* — нефильтрованный шеллак; *4* — глифталь.

щей способности шеллака, глифталя и полистирола по отношению к стали.

Слабая температурная зависимость прочности склейки высокомолекулярных клеев послужила причиной того, что в качестве основного, обязательного ингредиента технических клеев всегда применяются полимеры. Примером этого могут служить столярный клей, желатин, камедь, казеин, современные технические клеи и т. п.

Большую роль в прочности склейки играет также толщина клеевой прослойки.

Как показали опыты Мак Бэйна, Ли и Хопкинса[137], прочность склейки возрастает с уменьшением толщины клея. В своих экспериментах они применяли оптическую полировку поверхности и поэтому изучали специфическую клеющую способность, не связанную с проникновением клея в поры, что имеет место в ряде случаев. Связующее действие они

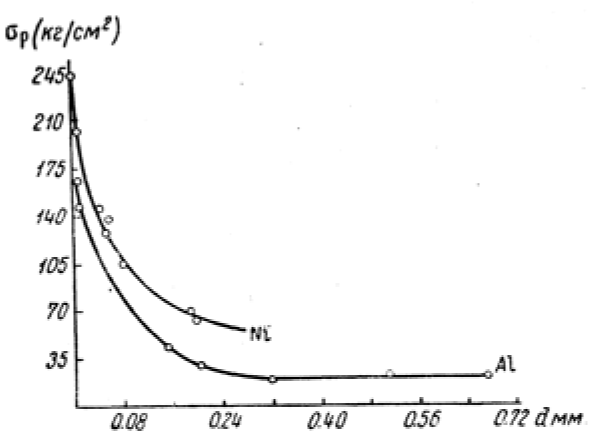


Рис. 148. Зависимость прочности склеивания металлических поверхностей шеллаком от толщины клея. (По Мак Бэйну, Ли и Хопкинсу[137]).

определяли по разрывному усилию, необходимому для отрывания обоих склеенных тел друг от друга. Полученные ими результаты можно резюмировать следующим образом. Для одного и того же вещества наибольшая прочность получается при тонких слоях клея. Так, при толщине шеллаковой прослойки в 0.2 мм разрыв происходит при 35 кг/см², при толщине 0.16 мм — 52.5 кг/см², а еще более тонкому слою отвечает 158 кг/см². При клеевых прослойках, превышающих 0.3 мм, разрывное усилие перестает изменяться и остается постоянным, равным примерно около 30 кг/см² (рис. 148).

Упрочнение в тонких слоях Мак Бэйн, Ли и Хопкинс связывают с переходом от хаотически расположенных молекул

толстых прослоек к правильно ориентированным адсорбционным слоям при малых толщинах клея.

Однако внимательный анализ рис. 148 говорит о неправильности этой точки зрения. Действительно, ориентация может распространяться всего на несколько молекулярных слоев. Упрочнение же склейки начинается с долей миллиметра, что ясно указывает на наличие какой-то другой причины.

Повышение прочности склейки в тонких слоях может быть объяснено, так же как и в случае σ_p, ростом числа слабых мест с увеличением толщины d клея. Кроме того, при больших значениях d растет вероятность перекоса склеенных пластин. Это снижает измеряемое значение прочности благодаря возникновению неоднородных скалывающих напряжений.

В заключение следует отметить, что полимеризация клея непосредственно между склеиваемыми поверхностями увеличивает прочность склейки по сравнению с нанесением его из раствора. Это, видимо, объясняется лучшим растворением поверхностной адсорбционной пленки при полимеризации мономера по поверхности.

ГЛАВА ДЕСЯТАЯ

ИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Экспериментальное исследование электропроводности показало, что в аморфной модификации электронная проводимость наблюдается только у химических элементов, например у серы, селена, расплавленных металлов. У более же сложных соединений, начиная с бимолекулярных, электронная проводимость практически равна нулю (при обычных напряжениях электрического поля).

Ограничение подвижности электронов, связанное с аморфным строением, хорошо иллюстрируется опытами по фотопроводимости твердых тел. Освещение рентгеновыми лучами вызывает окрашивание криссталлов и стекол щелочных металлов в разные цвета, начиная от яркосинего и вплоть до темнокоричневого. Это обусловливается рассеянием света металлическим туманом, образующимся при облучении вследствие восстановления катионов до металла.

У кристаллов возникновение подобных так называемых F-центров всегда сопровождается появлением фотопроводимости.

Как показали опыты Наследова, Неменова и Шаравского[153], те же самые соединения в стеклообразном состоянии тоже окрашиваются при облучении, но не обнаруживают никакой фотопроводимости (силикатное стекло, бура и т. п.).

В стеклах хорошо соблюдается закон Фарадея. Кобеко и Курчатов[100] исследовали выполнимость этого закона при

высоких электрических полях (порядка нескольких миллионов на сантиметр), когда уже не оправдывался закон Ома и электропроводность в сотни и тысячи раз превышала значение, отвечающее обычным напряжениям. Однако даже в этих условиях, близких к пробою диэлектрика, не было обнаружено отклонения от закона Фарадея, а следовательно не наблюдалось электронной проводимости.

Подобные исследования показали отсутствие электронных проводников среди стекол, полимеров и жидкостей (кроме металлов). Поэтому электронный механизм переноса электричества как не характерный для аморфных веществ в данной работе не рассматривается.

В твердых ионных проводниках обычно перемещается только один сорт ионов — обладающих меньшим зарядом и меньшим радиусом действия. Так, в солях одновалентных металлов все количество электричества переносится только катионами. У солей двухвалентных катионов, связанных с одновалентными анионами, подвижными являются последние.

Повышение температуры увеличивает участие второго иона в переносе электричества. Эти закономерности были непосредственно доказаны проверкой закона Фарадея. При изучении механизма проводимости твердых тел Тубанд[182] применял следующую методику. Столбики исследуемого вещества (AgJ) взвешивались до и после пропускания тока и соединялись по следующей схеме:

—	AgJ	AgJ	AgJ	+
	1	*2*	*3*	

Опыт показал, что вес цилиндра *3* уменьшался на вес серебра, эквивалентный количеству прошедшего электричества и равный прибавлению в весе катода. Вес же цилиндров *1* и *2* оставался неизменным. Это указывало на то, что перемещался только ион Ag^+, а серебро, выделившееся на катоде из цилиндра *1*, замещалось в нем Ag^+, пришедшим из

цилиндра *2*, в котором в свою очередь происходило замещение Ag^{+}, пришедшим из цилиндра *3*.

В том случае, когда подвижным являлся анион (например в случае $BaCl_2$), уменьшался вес столбика *1*, а неизменным оставался вес цилиндров *2* и *3*.

Применение ртутных электродов и определение процентного содержания в них металла после электролиза показало, что в силикатных, борных и других неорганических стеклах носителями электричества являются также только катионы, причем по степени их подвижности можно составить следующий ряд: $Li > Na > K > Rb$. Двухвалентные ионы менее подвижны, чем одновалентные. В общем подвижность падает с увеличением радиуса иона и его заряда.

В табл. 15 приведены числа переносов катионов и анионов некоторых солей.

Преимущественное перемещение одного сорта ионов вызывает явление электрической очистки, носящее название формовки.

Впервые формовку наблюдал Иоффе[76]. Изучая проводимость ряда кристаллов (квасцов, медного купороса, поваренной соли и т. п.), он установил, что при комнатных температурах электропроводность этих веществ обусловлена ионами примеси. При прохождении тока эти ионы удаляются из кристалла, и сопротивление образца увеличивается.

Электрическая очистка выражена тем сильнее, чем грязнее кристалл. Путем многократной кристаллизации Иоффе удавалось резко повысить удельное сопротивление кристаллов и сделать его практически независимым от времени приложения напряжения.

Согласно опытам Тубанда[182], ионы примеси не только сами участвуют в проводимости, но и резко повышают подвижность основного иона. Так, например, введение иодистого серебра в изоморфный с ним кристалл NaJ сильно повышает подвижность иона натрия. В этом и состоит главное действие примеси при снижении удельного сопротивления NaJ. Основным же носителем электричества попрежнему остается ион

Таблица 15

Числа переноса в твердых телах[128]

	Катион	Анион	Температура измерения (в °Ц)
Все неорганические стекла	1	0	Во всем измеримом интервале
Галоиды щелочных металлов	1	0	до 400—500
AgCl, AgBr, AgJ	1	0	150—300
$BaCl_2$	0	1	200—400
$BaCl_2$	0	1	400—700
$BaBr_2$, BaF_2	0	1	до 500
NaCl	1	0	до 500
	0.75	0.25	537
	0.6	0.4	604
	0.36	0.64	637
	0.12	0.88	710
NaF	1	0	500
	0.97	0.03	570
	0.92	0.08	600
	0.86	0.14	625
Смешанные кристаллы:			
$AgBr \cdot 2PbBr_2$	1	0	200
$PbF_2 \cdot PbBr_2$	0	0.867 Br 0.133 F	250

натрия. Постоянные решетки изоморфных веществ несколько отличаются друг от друга. Поэтому даже образование смешанных кристаллов приводит всегда к разрыхлению решетки кристалла, а это в свою очередь облегчает тепловую диссоциацию ионов.

Лефельд[130], изучавший температурную зависимость электропроводности щелочно-галоидных кристаллов, обнаружил,

что введение катионов примеси повышало проводимость γ и сильно сказывалось на положении перегиба зависимости $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, наблюдавшегося у этих веществ. В то же время указанные примеси не влияли на высокотемпературные участки прямых $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, как это видно для KCl (рис. 149). В связи с этим Лефельд считает, что проводимость в низкотемпературной области до перегиба обусловлена ионами примеси в противоположность высокотемпературному участку, отражающему собственную электропроводность кристалла.

Это положение Лефельда неправильно. Катионы примеси действительно повышают проводимость, но, как уже указывалось, основными носителями электричества остаются ионы щелочных металлов, подвижность которых резко возрастает.

Согласно опытам Тазулахова, температурная зависимость подвижности галоидов гораздо больше, чем щелочных металлов. Поэтому с увеличением T участие Cl в переносе электричества растет и, наконец, становится преимущественным. Выше перегиба $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ проводимость обусловливается в основном ионами галоида. Наличие перелома на температурной зависимости $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ обусловлено разницей температурных коэффициентов подвижности K^+ и Cl^- и соответственного изменения соотношения их участия в переносе электричества.

Как видно из рис. 149, введение примесей мало изменяет наклон прямых $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, а только смещает их положение по ординате. Поэтому, чем выше проводимость загрязненного образца, тем при более высокой T происходит пересечение прямых.

Для выяснения закономерностей, наблюдаемых при электрической очистке твердых тел, рассмотрим электролиз обыч-

ного натрийсиликатного стекла. В нем подвижными являются только ионы натрия. Анионы SiO_3 остаются на своих местах и образуют у анода плохо проводящий слой диэлектрика, обедненный ионами. Сопротивление этого слоя постепенно возрастает по мере удаления из него ионов натрия и, на-

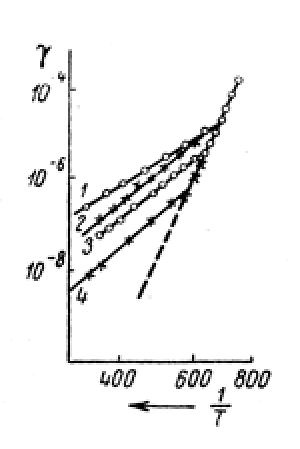


Рис. 149. Температурная зависимость логарифма электропроводности KCl при разном содержании примесей. (По Лефельду [130]).

Кривые: *1* — KCl + 0.007 мол.% Pb; *2* — то же + 0.04 мол.% Pb; *3* — природный сильвин; *4* — KCl + 0.2 мол. % Cu и Ag.

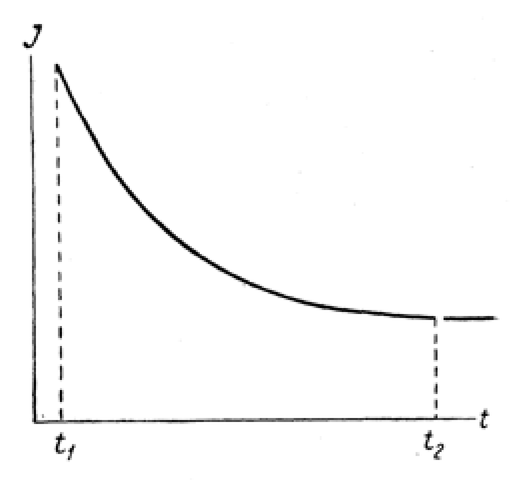


Рис. 150. Уменьшение силы тока *J* в стекле с течением времени приложения внешнего электрического поля. В момент t_2 напряжение было снято, электроды замкнуты накоротко, после чего напряжение было подано снова.

конец, становится во много раз больше, чем сопротивление остальной толщи образца.

Для обычного оконного стекла это наступает после пропускания нескольких кулонов на квадратный сантиметр.

В связи с образованием плохо проводящего, обедненного ионами щелочей, прианодного слоя сила тока *J*, проходящего через образец, непрерывно падает (рис. 150). Если в точке t_2 снять напряжение, замкнуть электроды накоротко и затем снова включить напряжение в том же направлении, то сила тока отвечает его остаточному значению в момент выключе-

ния, а не первоначальной величине J_0. Таким образом спадание тока необратимо.

В результате формовки происходит непрерывное искривление распределения потенциала вдоль образца, так что через некоторое время практически вся разность потенциалов сосредоточивается в тонком прианодном слое толщиной всего 1—2 μ. Схема этого процесса изображена на рис. 151.

Толщина формовочного слоя определялась непосредственно путем его шлифовки и травления, вплоть до получения первоначального значения проводимости, а также и по измерению электрической емкости прианодного слоя. В последнем случае остальная часть образца, обладавшая во много раз большей проводимостью, рассматривалась как балластное сопротивление.

Дальнейшему нарастанию формовочного слоя свыше нескольких микрон препятствует его большое электрическое сопротивление. Повышение же напряжения ограничивается пробивной прочностью этого слоя. Поэтому при формовке обычно используют возрастание электропроводности при увеличении температуры.

Необратимое явление формовки позволяет установить наличие ионной проводимости в тех случаях, когда электропроводность слишком мала, чтобы можно было количественно определить выделяющиеся продукты электролиза.

Следует отметить, что формовка не однозначно определяет наличие ионной проводимости самого твердого тела. Иногда проявление ее осложняется некоторыми явлениями, связанными с неполной однородностью среды. Так, например, обстоит дело в случае полимеров.

Атомы в молекулах высокомолекулярных веществ связаны в цепочки и пространственные образования химическими силами. Взаимодействие между макромолекулами осуществляется силами Ван-дер-Ваальса. Таким образом полимеры представляют собой гомеополярные соединения, в которых отсутствуют ионные связи, а следовательно и ионная проводимость.

Высокомолекулярные соединения либо обладают аморфным строением, либо частично кристаллизованы. В последнем случае ориентированные участки, или кристаллиты, всегда разделены между собой аморфными областями. Благодаря этому у полимеров отсутствует электронная электропроводность, т. е. они должны были бы являться полными непроводниками. Однако они всегда, хотя бы и в небольших количествах, содержат остатки растворителя и мономера, обладающих измеримым значением проводимости. Поэтому удельное сопротивление ρ полимеров полностью определяется количеством адсорбированной жидкой примеси и ее электропроводностью. Особенно опасной является вода благодаря сильной диссоциации содержащихся в ней солей.

Гидрофильные полимеры типа поливинилового спирта и желатины жадно поглощают влагу и с трудом отдают ее при высушивании. В воздушносухом состоянии их ρ не превышает 10^8 ом·см. Однако путем длительного прогрева в вакууме можно повысить ρ подобных материалов до очень больших значений порядка 10^{15} ом·см. Удельное сопротивление целлюлозы всецело зависит от содержания адсорбированной влаги. Хорошо высушенная бумага обладает $\rho \simeq 10^{16}$ ом·см., и даже были предложены формулы, позволяющие определять содержание в ней влаги по значению ее электропроводности. Гидрофобные полимеры являются хорошими изоляторами, так как адсорбированные ими жидкости плохо диссоциированы. Все же и они непрерывно повышают свое электрическое сопротивление по мере удаления содержащихся в них низкомолекулярных компонентов. Однако не всегда можно достигнуть полной очистки нагреванием, так как низкомолекулярные, жидкие фракции часто обладают высокой температурой кипения.

Прохождение тока сопровождается электрической очисткой полимера. Это явление было подробно изучено в работах Кувшинского [116]. На рис. 152 приведены некоторые его результаты. Кривая формовки непластифицированного полимера спадает более резко, чем у пластифицированного образца,

так как первый из них содержит лишь остатки растворителя. Если после спадания тока переключить направление приложенного напряжения на обратное, то вначале происходит увеличение проводимости, связанное с обогащением носителями электричества обедненного ими приэлектродного пространства. После некоторого времени сила тока вновь начинает спадать благодаря электрической очистке, протекающей уже в обратном направлении.

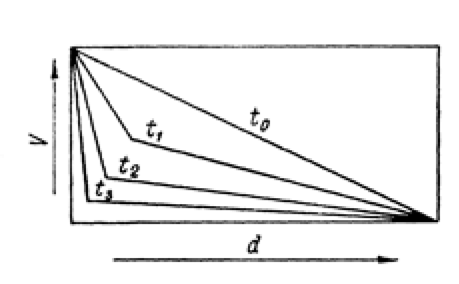


Рис. 151. Изменение распределения потенциала V в образце стекла в зависимости от времени t пропускания тока при формовке. t_0 отвечает прямолинейному распределению V в первый момент. $t_3 > t_2 > t_1$.

По оси абсцисс отложена толщина образца d.

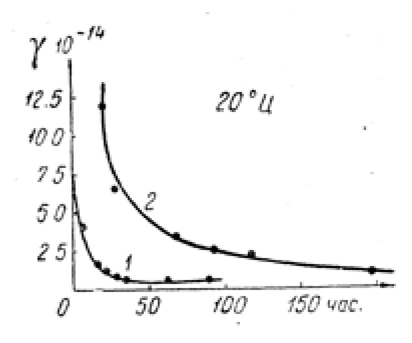


Рис. 152. Изменение электропроводности γ ацетилцеллюлозы от времени приложения электрического напряжения при 20° Ц. (По Кувшинскому [116]).

Кривые: 1 — „чистая" ацетилцеллюлоза; 2 — пластифицированный образец.

Если после формовки снять напряжение, то вследствие диффузии концентрация носителей электричества начинает постепенно выравниваться по всему объему образца. Это в свою очередь вновь повышает общее значение проводимости, как видно из рис. 153.

Формовка наблюдается не только в твердых телах, но и в плохо проводящих жидкостях типа углеводородов, нитробензола и т. п. В этих случаях тоже происходит спадание тока с одновременным искривлением распределения потенциала. При снятии напряжения и повторного его наложения получаются значения электропроводности, отвечающие величине

остаточного тока. Происхождение носителей электричества в плохо проводящих жидкостях связано в основном с наличием ионных примесей и заряженных коллоидных частиц. Некоторые жидкости диссоциируют сами, например вода и спирты с образованием ионов Н и ОН.

В жидкостях формовка тоже заключается в очистке приэлектродного пространства. Однако благодаря большому значению коэффициента диффузии и конвекции, в жидкостях падение силы тока и искривление распределения потенциала выражено слабее, чем в твердых телах.

Резюмируя все вышеизложенное, можно сказать, что для изучения механизма электропроводности твердых и жидких тел пользуются двумя основными методами: 1) при значительной проводимости определяют выполнимость закона Фарадея, 2) при большом электрическом сопротивлении вещества изучают явление формовки.

Для объяснения механизма ионной проводимости было предложено много теорий. Все они основываются на одном и том же экспериментальном факте, а именно — на экспоненциальной зависимости электропроводности γ от абсолютной температуры

$$\gamma = A^{\frac{-B}{T}}.$$

Установление подобной закономерности для большого количества кристаллов позволило Иоффе[76] сопоставить эту формулу с законом статистического распределения по энергиям Больцмана и представить коэффициент B как $\frac{u}{R}$. Энергия активации u определяет собой потенциальный барьер, который иону необходимо преодолеть, чтобы перескочить из одного положения равновесия в другое. Поэтому формула приобретает вид

$$\gamma = Ae^{\frac{-u}{RT}}.$$

По этим представлениям, ионы твердого тела колеблются в углах решетки и только некоторая часть их перескакивает

из своей ячейки в соседнюю в результате теплового движения. Вероятность такого перескока является чисто статистической величиной.

Остальные теории представляют собой развитие этой точки зрения и попытки обосновать происхождение ионов проводимости.

Вопрос о механизме ионной электропроводности твердых тел особенно подробно разработан Френкелем[190]. Он ввел

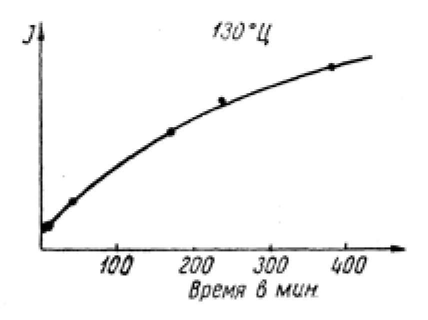


Рис. 153. Возрастание электропроводности отформованной ацетилцеллюлозы вследствие диффузии остатков растворителя. Для ускорения процесса диффузии опыт производился при 130° Ц. (По Кувшинскому[116]).

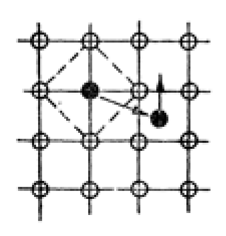


Рис. 154. Внедрение иона в междоузлие.

ряд новых представлений, среди которых особенно ценными являются понятие о времени закрепления τ ионов в узлах решетки и значение вакантных мест в проводимости твердых тел.

Френкель тесно связывает электропроводность с диффузией, полагая, что причина обоих явлений одна и та же и что она обусловливается тепловым движением элементов кристаллической решетки. Только в случае диффузии величиной, определяющей направленность перемещений, является не внешнее электрическое поле, а градиент концентрации. Этому имеется экспериментальное подтверждение, так как коэффициент диффузии D не только экспоненциально связан с обратной абсолютной температурой уравнением типа

$\lg D = f\left(\frac{1}{T}\right)$, но для ряда веществ было показано, что логарифмы γ и D имеют одну и ту же зависимость от $\frac{1}{T}$, т. е. энергия активации оказалась одинаковой в обоих случаях[182].

Вырывание иона или атома в случае диффузии Френкель уподобляет испарению элемента решетки внутри кристалла. Это может происходить по-разному, например путем внедрения иона в соседнее междоузлие (рис. 154) или при обмене местами двух соседних атомов. Последний процесс не имеет отношения к электропроводности, так как он приводит только к обмену одними и теми же зарядами. Для проводимости же требуется направленное перемещение заряженной частицы. В связи с тем, что диффузию и проводимость необходимо объяснить с помощью одного и того же механизма, предположение об обмене исключается.

Внедрение иона в соседнее междоузлие должно быть связано с освобождением им вакантного места в узле решетки (рис. 154). Переместившийся ион может либо скатиться обратно, либо перескочить еще дальше в соседнее междоузлие. Только в последнем случае он имеет значение в процессе направленной диффузии или электропроводности. Поэтому первый этап внедрения иона в соседнее междоузлие Френкель называет дислоцированным состоянием, и подобный атом или ион, по его определению, носит название дислоцированного.

В освобожденное вакантное место может перескочить любой соседний атом или ион, освободив свое место, в это последнее перескочит следующий атом, и т. д. Таким образом вакантный узел может мигрировать в твердом теле. При отсутствии внешнего электрического поля подобная миграция равновероятна в любом направлении.

Наряду с этим может существовать второй, наиболее вероятный тип диффузии, а именно: в каждом реальном кристалле имеются искажения в правильности расположения элементов решетки, которые служат вакантными местами

и облегчают диссоциацию соседних атомов или ионов. Действительно, нельзя себе представить реальный монокристалл как единую макромолекулу так, чтобы дальний порядок распространялся на весь образец без всяких нарушений. Вакантные места возникают уже в самом процессе кристаллизации за счет наличия примесей, появления механических напряжений и связанных со всем этим образованием макро- и микропор, процессов двойникования и т. п., как, например, это видно из рис. 77 (стр. 132).

Перескок соседнего иона или атома в подобное вакантное или хотя бы искаженное место решетки (рис. 155) ограничен меньшим потенциальным барьером, чем внедрение в междоузлие, и поэтому является более вероятным событием.

Независимо от механизма своего образования подвижность иона или диффундирующего атома можно себе представить следующим образом. В течение длительного (по сравнению с периодом собственных колебаний) времени ион упруго колеблется в элементарной ячейке около центра равновесия. Затем он перескакивает в свободное место соседней ячейки, при этом вакантное место перемещается в противоположном направлении. В него может обратно перескочить тот же самый или любой соседний ион, и т. д.

Подвижность диффундирующей частицы лимитируется временем τ_1, в течение которого она совершает тепловые колебания в узле элементарной ячейки. Сами же перескоки совершаются за время около 10^{-13} сек. на расстоянии δ, равном постоянной решетки. Подвижность иона q обратно пропорциональна τ_1.

При подобном представлении необходимо ввести понятие потенциального барьера u, отделяющего одно равновесное состояние от последующего при наличии вакантных мест. Если бы этого не было, то даже самой малой внешней силы было бы достаточно, чтобы вакантное место сразу же переместилось через всю толщу твердого тела.

Вероятность α перемещения равна

$$\alpha = \nu_0 e^{\frac{-u}{kT}}.$$

При определении соотношения между подвижностью и u Френкель[190] использует следующую схему. Представим себе для простоты, что рассматриваемые частицы движутся в одном измерении параллельно оси x, перескакивая из одной потенциальной ямы в другую, преодолевая энерге-

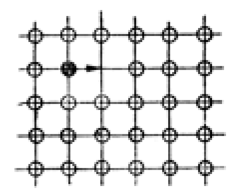


Рис. 155. Миграция иона в вакантное место.

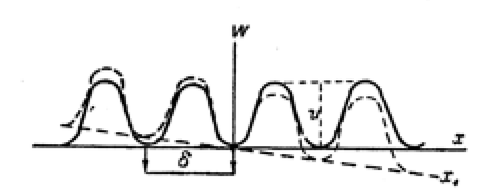


Рис. 156. Изменение потенциальной энергии в кристаллической решетке. (По Френкелю[190]).

тический барьер с высотой u (рис. 156, сплошная линия). Пусть к внутренним силам, обусловливающим этот потенциальный профиль, присоединяется внешняя постоянная сила F, направленная в положительную сторону оси x, тогда результирующий потенциальный профиль станет постепенно понижаться слева направо, сохраняя свой волнообразный характер (показано прерывистой линией на рис. 156). При этом высота барьера, отделяющего каждую ямку от соседней справа, уменьшится на $F\frac{\delta}{2}$, а высота барьера, отделяющего ее от соседней слева, увеличится на ту же величину (δ — расстояние между соседними ямками). При этом

$$\frac{\delta}{2}F = F dx = dW, \tag{46}$$

(где dW — изменение потенциальной энергии).

Вероятность перехода частицы из одной ямки в соседнюю через барьер с высотой u, отнесенная к единице времени, равна

$$\alpha = \nu_0 e^{\frac{-u}{kT}},$$

где ν_0 — частота колебаний в ямке.

Из этого уравнения следует, что при наличии внешней силы вероятность перехода в соседнюю слева ямку равна

$$(\alpha)_1 = \nu_0 e^{\frac{-\left(u + F\frac{\delta}{2}\right)}{kT}}, \tag{47}$$

а в соседнюю справа

$$(\alpha)_2 = \nu_0 e^{\frac{-\left(u - F\frac{\delta}{2}\right)}{kT}}. \tag{48}$$

Таким образом α_2 возрастает, а α_1 убывает в отношении $e^{\frac{F\frac{\delta}{2}}{kT}}$.

При таких условиях переходы атомов направо совершаются чаще, чем налево, в результате чего возникает поток частиц слева направо. Средняя скорость этого потока определяется выражением

$$\bar{v} = \frac{1}{2}\delta(\alpha|_2 - |\alpha|_1), \tag{49}$$

так как за единицу времени каждый ион совершает в среднем $\frac{1}{2}(\alpha)_2$ элементарных перемещений длиною δ направо и $\frac{1}{2}(\alpha)_1$ элементарных перемещений налево. Подставляя предыдущие выражения для $(\alpha)_1$ и $(\alpha)_2$, получаем

$$\bar{v} = \frac{\delta\alpha}{2}\left(e^{\frac{F\delta}{2kT}} - e^{\frac{-F\delta}{2kT}}\right) = \operatorname{sh}\frac{F\delta}{2kT}\frac{\delta\alpha}{2}. \tag{50}$$

Произведение $\delta\alpha$ представляет собой не что иное, как среднюю скорость ненаправленного перемещения частицы параллельно оси X.

Если сила F не очень велика, так что произведение $F\frac{\delta}{2}$ мало по сравнению с kT, то гиперболический синус в (50) можно заменить его аргументом. Это дает

$$\bar{v} = \frac{F\delta^2\alpha}{2kT}, \tag{51}$$

т. е. обычный закон пропорциональности между средней скоростью движения и силой. Таким образом для коэффициента подвижности получается выражение $q = \frac{\bar{v}}{F} = \frac{\delta^2\alpha}{2kT}$, совпадающее с формулой Эйнштейна, поскольку в случае движения в одном измерении коэффициент диффузии D равен

$$D = \frac{\delta^2\alpha}{2} = \frac{\delta^2}{2\tau}.$$

В случае очень большой силы F, произведение которой на $\frac{\delta}{2}$ значительно больше kT, формула (51) принимает вид

$$\bar{v} = \frac{\delta\alpha}{2} e^{\frac{F\delta}{2kT}}, \tag{52}$$

так как членом $e^{\frac{-F\delta}{2kT}}$ можно пренебречь (несоблюдение закона Ома).

Применение закона Эйнштейна может быть показано в общей формуле следующим образом[190]. Пусть концентрация n рассматриваемых частиц или вакантных мест изменяется под действием внешней силы F, направленной вдоль оси x. Поток частиц, проходящих в единицу времени через площадку, перпендикулярную к оси x, слагается из диффузионного $-D\frac{dn}{dx}$ и конвекционного потока $-nv_x = nqF$, обусловленного действием силы. В состоянии статистического равновесия оба потока равны друг другу, т. е.

$$D\frac{dn}{dx} = -nqF. \tag{53}$$

Полагая $F = -\frac{dW}{dx}$, где W — потенциальная энергия частиц в рассматриваемом поле, получаем

$$D\frac{dn}{dx} = -qn\frac{dW}{dx}, \tag{54}$$

откуда

$$n = Ae^{\frac{-W}{D/q}}.$$

Для того чтобы это уравнение совпало с функцией распределения энергии Больцмана типа $n = Ae^{\frac{-W}{kT}}$, необходимо, чтобы $\frac{D}{q} = kT$. Для одномерного случая получаем:

$$D_1 = \frac{\delta^2\alpha}{2} = \frac{\delta^2}{2\tau}$$

и трехмерного $\frac{1}{3}$ от этой величины, т. е.

$$D_3 = \frac{\delta^2\alpha}{6} = \frac{\delta^2}{6\tau}. \tag{55}$$

Под действием электрического поля E на ион с зарядом e произведение $F\delta = eE\delta$ остается малым по сравнению с kT (при комнатных температурах) вплоть до напряжений порядка 10^6 в/см. Таким образом при более слабых полях средняя скорость ионов, а следовательно и плотность тока, оказывается пропорциональной напряженности поля (закон Ома). При больших напряжениях наблюдаются отклонения от этого закона, которые удовлетворительно объясняются теоретической зависимостью скорости $\overline{v}$ от поля, характеризуемой формулой (52).

Плотность электрического тока, обусловленного направленным движением заряженных частиц какого-либо рода (i), равна

$$I_i = e_1 n_i q_i. \tag{56}$$

При слабых полях это выражение принимает вид

$$I_i = e_i n_i q_i F = e_i^2 n_i q_i E = \gamma_i E. \qquad (57)$$

Коэффициент $\gamma_i = e_i^2 n_i q_i = \frac{e_i^2 n_i D}{kT} = \frac{e_i n_i \delta^2 \alpha}{kT}$ представляет собой ту часть электропроводности, которая зависит от частиц i-го сорта. В общем случае бинарного ионного кристалла типа NaCl электропроводность слагается из четырех частей, соответствующих положительным и отрицательным дислоцированным ионам (a и b), а также вакантным местам обоих знаков (c и d).

Пользуясь выражением $D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{\frac{-u}{kT}}$ для коэффициента диффузии и $n = N_0 e^{\frac{-u}{kT}}$ для концентрации различных сортов ионов, получаем для полного значения электропроводности следующее четырехчленное выражение:

$$\gamma = A^{\mathrm{I}} e^{\frac{-u_a}{kT}} + A^{\mathrm{II}} e^{\frac{-u_b}{kT}} + A^{\mathrm{III}} e^{\frac{-u_c}{kT}} + A^{\mathrm{IV}} e^{\frac{-u_d}{kT}}, \qquad (58)$$

где коэффициенты A^{I}, A^{II}, A^{III} и A^{IV} определяются формулой

$$A_i = \frac{e_i^2 \delta^2 N_0}{\tau_0 kT}. \qquad (59)$$

Значения A должны мало отличаться друг от друга и равняться около 100 амп./см^2 ($\delta = 3 \cdot 10^{-8}$; $e = 4.5 \cdot 10^{-10}$; $\tau_0 = 10^{-13}$ сек; $N \simeq 10^{22}$; $T = 300°$ К).

Основную роль в значении γ играет величина показателя степени, так что даже небольшое увеличение его резко изменяет γ. Образование дислоцированных ионов с их внедрением в междоузлия связано с преодолением гораздо большего потенциального барьера u_a и u_b, чем в случае перемещения ионов в вакантные места (u_c и u_d). Поэтому двумя первыми членами из четырех можно пренебречь. Кроме того, как было показано, в твердых ионных проводниках в большом температурном интервале перемещается только один ион. Это тоже связано с тем, что u второго иона значительно

больше, чем подвижного. Поэтому фактически остается только один член из четырех, что хорошо согласуется с экспериментальной одночленной формулой типа $\ln\gamma = \ln A - \frac{u}{RT}$. Однако при дальнейшем нагревании начинает сказываться подвижность второго иона, например Cl^- в $NaCl$ или Ba^{++} в случае $BaCl_2$. Это понятно, так как большое значение барьера u обусловливает и бо́льшую температурную зависимость γ. Поэтому при низких температурах проводимость определяется ионом, для которого u имеет меньшее значение. При высоких же температурах практически весь перенос электричества обусловлен вторым сортом ионов. Примером этого может служить уже приводившаяся ранее (рис. 149) зависимость $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Перелом функции $\lg\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ отвечает температуре, при которой начинает сильно проявляться участие хлора в переносе электричества.

Подобное толкование влияния различных сортов ионов встречает затруднение в том, что коэффициенты A для обеих прямых обладают сильно отличными значениями (они определяются путем экстраполяции λ к $\frac{1}{T} = 0$). Френкель[190] предлагает устранить это противоречие, вводя линейную зависимость u от T типа $u = u_0 - \beta T$ или $\gamma = Ae^{\beta}e^{\frac{-u_0}{kT}}$. Данное явление он связывает с изменением u благодаря тепловому расширению кристалла. Измеряемое значение A определяется членом e^{β}. Однако при сравнении зависимости $\ln\gamma$ от $\frac{1}{T}$ различных твердых тел, в том числе кристаллов и стекол, оказалось, что значение A для разных веществ не только не отвечает теоретическому, но и чрезвычайно сильно, иногда в миллионы раз, отличается друг от друга, как видно из рис. 157 и табл. 16. Это приводит к необходимости распространить зависимость $u = u_0 - \beta T$ на все случаи проводимости твердых тел.

Таким образом наклон прямой $\ln\gamma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ не позволяет

Таблица 16

Коэффициенты A и B в уравнении $\rho = Ae^{\frac{B}{T}}$, вычисленные по прямым рис. 157

№ соответств. кривой на рис. 157	Вещества	lg A	$B \cdot 10^{-4}$
2	NaCl	6	4.4
3	NaBr	6	4.1
4	KBr	7.75	4.55
8	KCl	7.75	4.7
10	AgCl	5	2.1
11	AgBr	4.2	1.52
12	TlCl	4.60	1.84
14	$PbCl_2$	8.1	1.92
15	Слюда	2.35	1.54
16	$NaNO_3$	2.95	1.68
17	CaF_2	0.65	2.14
18	KOH + 25% H_2O	18.65	2.34
19	H_3PO_4	11.9	1.8
20	H_2SO_4	1.5	1.12
21	H_2SO_4 + 2 H_2O	2.85	1.12
22	Уксуснокислый литий	10.5	2.34
25	Сегнетова соль кристаллическая	14.9	2.25
26	Сегнетова соль аморфная	11.3	2.3
27	Бура аморфная	1.2	1.68
28	Бура мелкокристаллическая . . .	1.7	1.93
30	$CaSO_4$	7.75	
31	$FeSO_4$	2.5	

определить A и u, что в свою очередь вносит неопределенность в толкование опытных данных. Поэтому результаты экспериментального исследования проводимости твердых тел

не могут быть интерпретированы однозначно и не дают возможности проверить правильности имеющихся теоретических представлений, равно как и определения значения основных констант A и u.

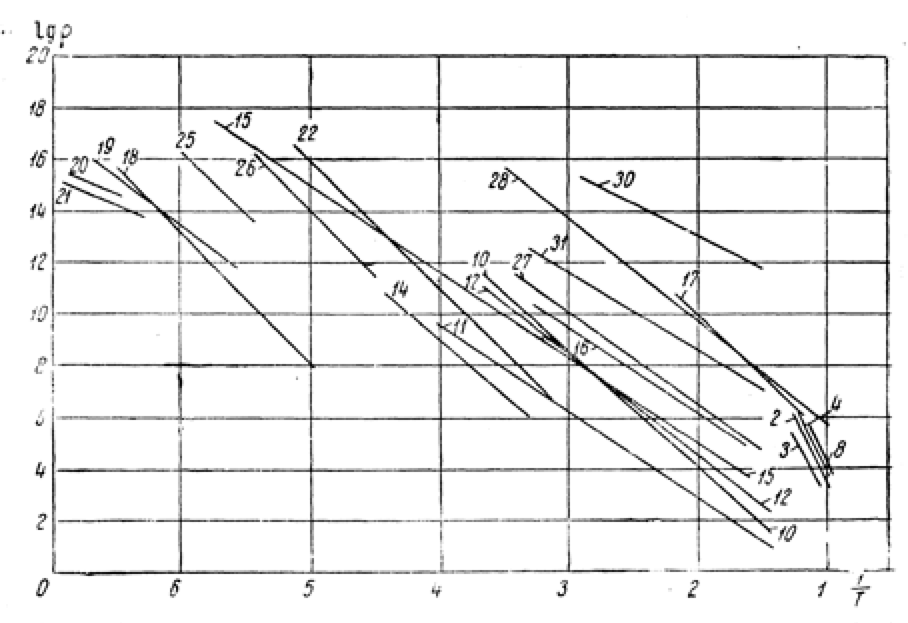


Рис. 157. Логарифмы удельного сопротивления как функция обратной температуры для твердых тел. (По данным разных авторов).

Кривые: *2* — NaCl; *3* — NaBr; *4* — KBr; *8* — KCl; *10* — AgCl; *11* — AgBr; *12* — TlCl; *14* — $PbCl_2$; *15* — слюда; *16* — $NaNO_3$; *17* — CaF_2; *18* — KOH + 25 % H_2O; *19* — H_3PO_4; *20* — H_2SO_4; *21* — $H_2SO_4 + 2H_2O$; *22* — $LiCOOCH_3$; *25* — сегнетова соль кристаллическая; *26* — сегнетова соль аморфная; *27* — бура аморфная; *28* — бура кристаллическая; *30* — $CaSO_4$; *31* — $FeSO_4$. В случае постоянства значения A должен был бы получиться веер прямых, сходящихся в одной точке при $\frac{1}{T} = 0$.

Единственно, что можно заключить из экспериментальных данных, это то, что если верны наши представления о механизме проводимости твердых тел, то энергия активации линейно как функция $\frac{1}{T}$ уменьшается при нагревании.

Как будет показано дальше, значения A, а следовательно и u могут быть определены на основании изучения температурной зависимости электропроводности жидкостей.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

ВЯЗКОСТЬ

Текучесть $\varphi = \frac{1}{\eta}$ представляет собой одно из основных свойств, которым подвижная жидкость отличается от твердого тела. Благодаря этому свойству жидкость внешне похожа на газ, и поэтому вполне понятны многочисленные попытки описания ее как сгущенного газа. К числу таких попыток следует в первую очередь отнести теорию Бачинского[8], в которой температурный ход вязкости сводится к изменению свободного объема жидкости.

Согласно Бачинскому, текучесть φ может быть выражена как

$$\varphi = \frac{v - v_0}{C},$$

где v — удельный объем;

v_0 — предельный объем, отвечающий максимально плотной упаковке молекул;

C — константа, значение которой определяется размерностью.

С этой точки зрения вязкость, измеренная при постоянном объеме, не должна зависеть от температуры.

Однако, как показал Бриджмен[21], вязкость жидкости уменьшается при нагревании при постоянном объеме. Свои опыты Бриджмен проводил в области сравнительно малой вязкости.

Наибольшие отклонения должны быть в интервале размягчения, в котором величина потенциального барьера и энергия теплового движения близки друг к другу. Действительно, как показано ниже, Кобеко и Шишкин[108] обнаружили в этом интервале огромную разницу в электропроводности, а следовательно и в вязкости, измеренной при одном и том же объеме и разных температурах. (Это достигалось изменением внешнего давления).

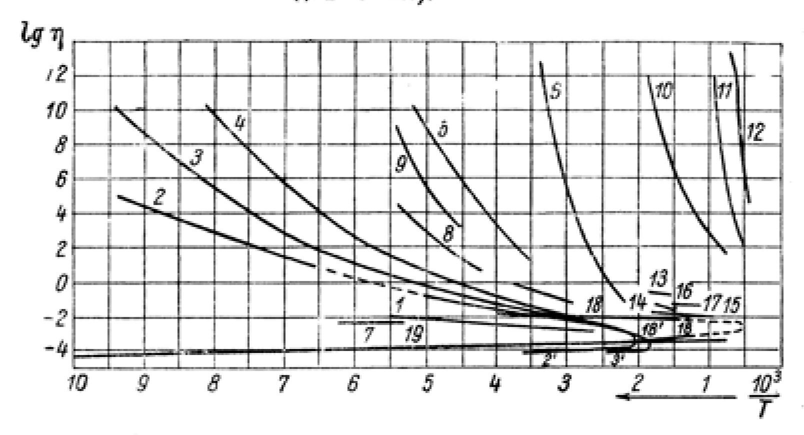


Рис. 158. Зависимость логарифма вязкости от обратной абсолютной температуры. (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину[95]).

Кривые: *1* — этиловый эфир; *2* и *2'* — этиловый спирт жидкий и газообразный; *3* и *3'* — пропиловый спирт жидкий и газообразный; *4* — изобутиловый спирт; *5* — глицерин; *6* — канифоль; *7* — HCl; *8* — H_2SO_4; *9* — H_3PO_4; *10* — B_2O_3; *11* — силикатное стекло; *12* — SiO_2; *13* — $BiCl_3$; *14* — $LiNO_3$; *15* — $NaCl$; *16* — Cd; *17* — Sn; *18* и *18'* — Hg жидкая и газообразная. (Значения η на всех рисунках даются в пуазах).

Раньше уже указывалось, что разница механизмов теплового движения в жидкостях и твердых веществах отчетливо проявляется на примере резкого изменения коэффициента диффузии D в T_s. Плотность тела при плавлении практически не изменяется, значение же D падает в тысячи раз.

Различный механизм подвижности молекул жидкостей и газов ясно виден и при сопоставлении температурной зависимости вязкости различных веществ в обоих состояниях (рис. 158). На графике представлены спирты, кислоты, растворы, смолы, органические и неорганические стекла, расплавленные соли,

металлы и т. д. Значительное количество веществ пришлось исключить в связи с недостатком места и взаимным перекрытием кривых. Однако у них у всех наблюдается одна и та же закономерность, а именно: в газообразном состоянии логарифм вязкости равномерно возрастает с температурой. Наоборот, у всех жидкостей η падает при нагревании и тем сильнее, чем больше значение вязкости, причем $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ выражается выгнутой к оси абсцисс кривой, крутизна которой резко возрастает при охлаждении. Полная кривая $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$, охватывающая оба состояния, имеет вид, изображенный на рис. 159.

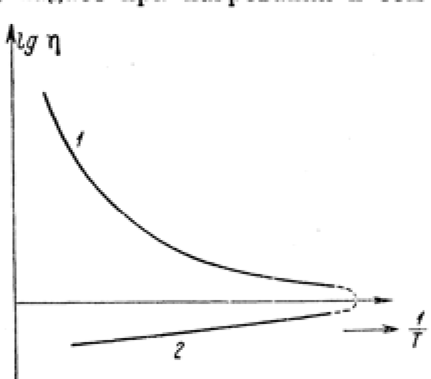


Рис. 159. Общая кривая $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для жидкостей (*1*) и газов (*2*).

Пунктиром отмечено место стыка обоих состояний, по обе стороны которого происходят качественные изменения механизма подвижности молекул, отвечающего газовому (*2*) и жидкому (*1*) состояниям.

Крупным шагом вперед явилась теория диффузии и вязкости Френкеля[190]. Исходя из разного механизма подвижности молекул, Френкель первый указал на недопустимость применения газовых законов к жидкости и рассматривает жидкость как твердое тело.

Действительно, у газов проявление вязкости заключается в переносе количества движения при перемешивании частиц. Это связано с тем, что в газе молекулы бо́льшую часть времени находятся в свободном, прямолинейном и равномерном движении и только при столкновениях изменяют свою скорость. Поэтому вязкость газа можно трактовать как выравнивание скоростей различных молекул в результате взаимных столкновений. Коэффициент трения η, являющийся мерой этого выравнивания, пропорционален коэффициенту

самодиффузии D газа, т. е. $\eta = c'D$, но так как D в свою очередь пропорционален корню из средней скорости теплового движения $D = c''\sqrt{kT}$, то $\eta = c'''\sqrt{T}$, где c', c'' и c''' — константы.

В своей теории вязкости жидкостей Френкель исходит из представлений о релаксационном механизме пластической деформации. Для объяснения этого процесса он полагает, что в жидкости, как и в твердом теле, молекулы в основном колеблются около центров равновесия. Благодаря статистическому распределению энергии между всеми молекулами некоторые из них обладают энергией, достаточной для того, чтобы перескочить в другое положение равновесия. Только эта часть молекул обеспечивает течение жидкости. Самый перескок совершается очень быстро, со скоростью, отвечающей собственной частоте $\nu_0 \simeq 10^{13}$ кол/сек, η пропорциональна τ и обратно пропорциональна коэффициенту диффузии. Это хорошо объясняет разницу в знаках температурных коэффициентов η газов и жидкостей.

Теория вязкости Френкеля представляет собой значительный шаг вперед по сравнению с „газовыми“ теориями, так как жидкость по своим свойствам гораздо ближе отвечает понятию твердого тела, чем газа. Однако эта теория не учитывает качественных изменений, происходящих при переходе в жидкое состояние.

Механизм перескока отдельных атомов или молекул обусловливает диффузию в твердом теле. В жидкости же перемещение молекул гораздо чаще совершается при перестройке элементарных ячеек.

В представлениях, развитых Френкелем, не видно разницы между твердым телом и жидкостью, как будто в обоих состояниях действует один и тот же механизм. Френкель не учитывает того, что в жидкости перескоки отдельных молекул играют небольшую роль в механизме диффузии по сравнению с непрерывной переупаковкой всех соседей относительно друг друга. В этом заключается основной недостаток не только

теории Френкеля, но и ряда теорий других авторов (Андраде[190], Эйринга[40] и т. д.).

Эйринг выражает подвижность жидкости φ как

$$\varphi = Ae^{\frac{-(\Delta u_0 - T\Delta S)}{kT}}, \tag{60}$$

т. е. показатель степени или энергетический барьер он представляет себе как изменение свободной энергии системы. Это является существенным шагом вперед, однако Эйринг[40], подобно Бачинскому, сводит изменение вязкости жидкости с температурой только к изменению пустот и тоже полагает независимость η от T при постоянном объеме, что, как уже указывалось, противоречит опыту.

Вместе с тем теория Эйринга, так же как и теория Френкеля, не делает разницы между механизмом диффузии твердых и жидких тел, что не дает правильного представления о жидком состоянии.

Для более детального рассмотрения механизма вязкого течения вернемся к рис. 158, где ясно видны закономерности, общие всем жидкостям независимо от их химической природы и строения.

При первом же взгляде на рисунок обращает на себя внимание криволинейность функции $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Это свойство хорошо проявляется, если измерения производить в большом интервале вязкостей и энергии теплового движения. Небольшие же участки подобных кривых часто можно изобразить в виде прямых. Особенно легко ошибиться при высоких температурах, когда даже значительное изменение температур сравнительно мало сказывается на величине энергии теплового движения. Так, например, при повышении T от 1000 до 1100° K kT возрастает всего на 10%. В то же время переход от 100 к 200° K удваивает значение kT. Большинство же теорий оперирует данными, полученными для легко текучих жидкостей и к тому же в небольшом диапазоне изменения kT (мономерных жидкостей типа спиртов близ комнатной температуры, неорганических солей при

высоких T и т. п.). Как видно из рис. 158, последнему случаю отвечают всего лишь коротенькие отрезки. У простых же жидкостей в данной области криволинейность функции $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ еще только начинает намечаться. Поэтому немудрено, что для $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ принимается прямолинейная зависимость, либо она изображается в виде двух пересекающихся прямых. При этом наклон касательных и кривых ошибочно трактуется как $\frac{u}{R}$, где u — энергия активации, а R — газовая постоянная. На самом же деле этот наклон в каждой точке отвечает $\frac{1}{R}\frac{\partial u}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}$. Большая крутизна кривой обусловлена тем, что даже незначительные изменения u вызывают резкий рост производной.

Енкель пытался объяснить криволинейность $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ как следствие набора релаксаторов, отвечающих молекулам с различной энергией закрепления. Поэтому каждая кривая $\eta = Ae^{\frac{u}{RT}}$ представляет собой наложение друг на друга ряда экспонент, каждая из которых отвечает какому-то одному сорту частиц.

Предположение о том, что τ отдельных молекул могут отличаться друг от друга, — повидимому правильно. На это указывают размытые кривые зависимости декремента затухания жидкости от частоты переменного механического напряжения. Однако криволинейность связана не с этим.

В нашей лаборатории проводились многочисленные сопоставления температурной зависимости вязкости мономерных чистых жидкостей полимеров и растворов. Оказалось, что кривые $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ сложных смесей не размываются и всегда расположены в промежутке между кривыми компонентов. По их внешнему виду и положению на рис. 158 нельзя определить, относится ли данный график к чистому веществу или

к многокомпонентной смеси. Так же как и в случае теплоемкости, механических свойств, изменения объема и т. п., изучение вязкости указывает на то, что молекулы многокомпонентной жидкости образуют единую систему, неотличимую по своим релаксационным свойствам от простой жидкости. Поэтому объяснение кривизны функции $\lg\eta=f\left(\frac{1}{T}\right)$ нужно искать не в наборе различных релаксаторов, а в самой природе жидкого состояния.

Из рис. 158 видно, что кривые $\lg\eta=f\left(\frac{1}{T}\right)$ разных веществ образуют веер, в котором крутизна кривых растет при перемещении их в более высокие T. Чем выше температура плавления и затвердевания тела, тем круче температурная зависимость $\lg\eta=f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Это общее правило соблюдается для всех веществ независимо от того, каким образом изменено взаимодействие частиц. Так, если данный материал пластифицировать прибавлением жидкости с меньшей температурой затвердевания, то одновременно с перемещением кривой влево уменьшается и кривизна функции $\lg\eta=f\left(\frac{1}{T}\right)$. И наоборот: введение высокоплавкого материала увеличивает подъем кривой и передвигает ее вправо.

Таким образом рост наклона $\lg\eta=f\left(\frac{1}{T}\right)$ при переходе от одного материала к другому следует связать с увеличением энергии межмолекулярного взаимодействия.

Казалось бы, что криволинейность функции $\lg\eta=f\left(\frac{1}{T}\right)$ не может дать ничего больше, чем такое качественное сопоставление. Однако это оказывается только первым впечатлением. Именно веерообразное распределение кривых позволяет определить значение обеих констант A и u в уравнении $\eta=Ae^{\frac{u}{RT}}$.

Действительно, из рис. 158 видно, что кривые самых разнообразных веществ расходятся справа из узкой области, расположенной близ $\frac{1}{T}=0$, т. е. с приближением T к бесконечности. Это отвечает условию $u \ll RT$ или $\frac{u}{RT}=0$, т. е. $e^{\frac{u}{RT}} \simeq 1$. Поэтому значение η при экстраполяции T к бесконечности дает значение A.

Кривые рис. 158 сходятся в пределе примерно при $\eta \simeq 0.01-0.001$ пуаза, что хорошо согласуется с теорией. Вязкость можно представить в виде $\eta = G\tau$, где G — модуль сдвига. При $T \simeq \infty$, $u \ll RT$, т. е. энергетический барьер u можно считать полностью проницаемым. Частота перемещений молекул должна совпадать с $\nu = 10^{13}$ кол/сек, чему отвечает $\tau_0 = 10^{-13}$ сек. Тогда $\eta_{T\to\infty} \simeq \tau_0 G = 10^{-13} G$, а $G = \frac{10^{-2}}{10^{-13}} \simeq 10^{11}$ дин/см$^2 \simeq 10^5$ кг/см^2, или $G \simeq \frac{10^{-3}}{10^{13}} = 10^4$ кг/см^2 (при $\eta_{T\to\infty} \simeq 10^{-3}$ пуаз), т. е. G того же порядка, что и значение, получаемое для жидкости в результате измерений при высоких частотах механических напряжений, а также в твердом состоянии.

Одинаковое значение A для разных веществ и правильный порядок его величины дают уверенность и в правильности теоретических предпосылок. Подставляя A в уравнение $\eta = Ae^{\frac{u}{kT}}$, можно найти температурную зависимость u для различных жидкостей.

На рис. 160 нанесена зависимость u от абсолютной температуры для борного ангидрида и для этилового спирта. Для $\lg A$ принято значение, равное 3. Как видно из рис. 160, в случае спирта при уменьшении kT в 3 раза u возрастает от 1600 до 3900 кал/моль, т. е. в 2.4 раза. Таким образом значение u спирта приближается к энергии водородной связи. У B_2O_3 уменьшение kT в 2 раза вызывает рост u от 27 000 до 34 000 кал/моль, т. е. в 1.25 раза. Эти значения u близки к величине энергии ионной связи

и обусловливают высокую T_g B_2O_3. Интересно отметить, что отожествление участков кривой $\lg \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для B_2O_3 с прямыми приводит к значениям u, равным при низких температурах около 17 700 кал/моль, а при высоких около 61 000 кал/моль. Как уже указывалось, это обуслов-

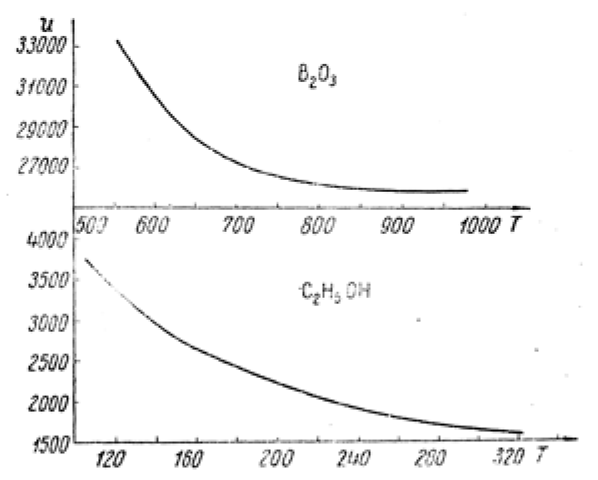


Рис. 160. Температурная зависимость u, входящего в уравнение $\eta = Ae^{-\frac{u}{kT}}$.

лено большим ростом производной $\frac{\partial u}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}$ при одновременном изменении u и $\frac{1}{T}$.

Изменение u с температурой стоит в хорошем согласии с развитыми представлениями о природе жидкого состояния. Нагревание и охлаждение жидкости неразрывно связаны с изменением координационного числа.

Каждой температуре отвечает своя структура жидкости, а значит и энергия взаимодействия молекулы с окружающими ее соседями. Это ясно проявляется при рассмотрении всех свойств жидкости: начиная от исследования ее строения путем рентгенографического анализа и переходя последова-

тельно к изучению температурной зависимости любой из ее характеристик: теплоемкости, механических свойств, объема, вязкости и т. п.

В хорошем согласии с теорией находятся также результаты измерений зависимости η от давления p. Как показал опыт, η экспоненциально растет с увеличением p, как и следует из уравнения $\eta = Ae^{\frac{u - TS + pv}{kT}}$ (у жидкостей нет пропорциональности между p и v из-за резкой зависимости от расстояния сил отталкивания).

Так же как и в случае других свойств жидкости, опыт свиде-

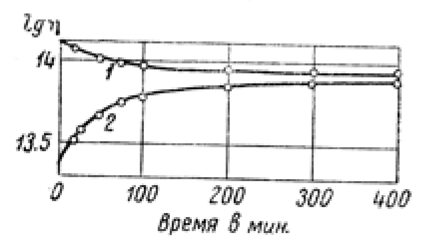


Рис. 161. Изменение логарифма вязкости силикатного стекла в результате отжига при постоянной температуре после резкого нагревания (кривая *1*) и охлаждения (кривая *2*). (По Лилли [131]).

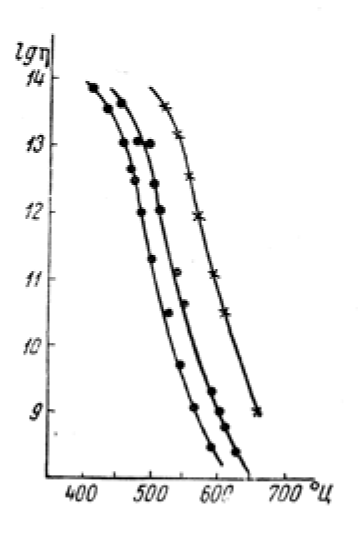


Рис. 162. Температурная зависимость логарифма вязкости различных силикатных стекол. Появление загиба замечается в одном и том же диапазоне вязкостей, а следовательно и времени релаксации. (По Заку [72]).

тельствует о релаксационном механизме вязкого течения. Это ясно проявляется при больших значениях η. На рис. 161 приведены кривые Лилли [131], измерявшего изменение η по мере отжига стекла при постоянной температуре. Из рисунка видно, что обе кривые стремятся к одному и тому же пределу, т. е. релаксация постепенно приводит

стекло к его равновесному состоянию, отвечающему данной температуре.

Данные Лилли аналогичны результатам, полученным Стожаровым[176] (рис. 106) в опытах по изменению показателя преломления n, а также по изменению объема v и c_p при отжиге простых стекол и полимеров.

Бергер[9] изучал релаксацию ряда свойств различных силикатных стекол. Оказалось, что все они (объем, электропроводность, вязкость и т. д.) релаксируют симбатно друг другу и в одном и том же температурном интервале. Это еще раз с несомненностью подтверждает групповой механизм диффузии в жидкостях. Перемещение иона или нейтральной молекулы, поворот диполя и т. п. совершаются в моменты перестройки расположения окружающих их соседей и совместно с ними. Поэтому проявление всех этих характеристик неразрывно связано друг с другом и происходит одновременно с изменением объема v, теплоемкости и т. д.

Это объясняет также причину появления изломов на кривых $\lg\eta=f\left(\frac{1}{T}\right)$ или $\lg\eta=f(T)$ при больших вязкостях.

На рис. 162 изображен $\lg\eta=f(T)$ ряда силикатных стекол по измерениям Зака[72]. Как видно из рисунка, при $\eta\simeq10^{14}$ пуаз наблюдается перегиб кривых $\lg\eta=f(T)$ в сторону уменьшения температурного коэффициента. Одно время это связывали с наличием определенной температуры затвердевания T_g. Однако, как показали опыты ряда исследователей, указанное явление обусловлено большим значением времени релаксации, вследствие чего вязкая масса не успевает принимать равновесное состояние. Перегиб кривой температурной зависимости η происходит в том же диапазоне изменения вязкости, что и ранее отмеченные искривления в изменении температурного коэффициента расширения и теплоемкости. Так же как и во всех предыдущих случаях, длительное выдерживание образца при постоянной температуре или отжиг его в указанной области приводит к уничтожению этого перегиба и возрастанию вязкости с постепенным приближением к равновесной кривой, как это показано Лилли (рис. 161).

Ранее упоминалось, что закономерности, иллюстрированные рис. 158, отвечают не только чистым жидкостям, но и растворам их друг в друге. Однако это верно только в тех случаях, когда величины молекул жидкостей примерно одного и того же порядка.

Иначе обстоит дело с растворами полимеров. Макромолекулы растворенного вещества в сотни и тысячи раз превосходят размеры молекул растворителя и обладают гораздо меньшей подвижностью. Действие растворенного полимера заключается в уменьшении эффективного сечения, по которому протекает растворитель, что повышает общее сопротивление жидкости (см. „Дополнение 4"). Поэтому температурная зависимость вязкости растворителя практически не изменяется от введения в него полимера. Внешне это аналогично тому, как если бы сечение трубопровода было уменьшено засыпкой в него песка.

Таким образом растворение полимера позволяет сильно повысить вязкость, не изменяя температурного коэффициента η, что очень важно для получения морозостойких смазок[118, 35]. Для этой цели применяются растворы в жидких маслах полиизобутилена (паратон) или синтетического каучука и т. п. На рис. 163 и 164 приведены примеры, иллюстрирующие указанное явление.

Смешение двух или нескольких низкомолекулярных жидкостей не дает возможности получить подобный эффект. В согласии с закономерностью, иллюстрируемой рис. 158, их растворы всегда обладают промежуточными вязкостями и температурными коэффициентами по отношению к компонентам. В этом случае повышение η всегда сопровождается ухудшением морозостойкости.

Методы определения вязкости простых веществ хорошо описаны[35, 37], поэтому мы только кратко коснемся некоторых специальных вопросов.

Резкое изменение η с температурой не позволяет применять один и тот же способ при разных T. Вместе с тем неудобно непрерывно изменять методы и желательно, чтобы

они могли перекрывать друг друга для сравнения их между собой. В своих опытах по измерению вязкостей в интервале от 0.01 до 10^5 пуаз мы применяли метод вращения двух коаксиальных цилиндров с жидкостью, заполняющей зазоры между ними. Удобным оказывается вращение внешнего цилиндра. Внутренний цилиндр помещен на стальном подвесе, по закручиванию которого можно судить о силе трения.

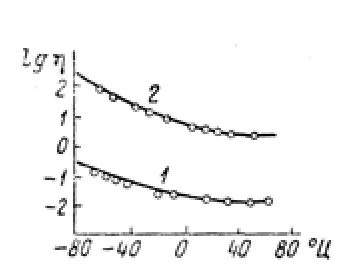


Рис. 163. Температурная зависимость логарифма вязкости lg η пиридина (кривая *1*) и 10%-го раствора в нем полистирола (кривая *2*). (По Кобеко и Шишкину [35, 118]).

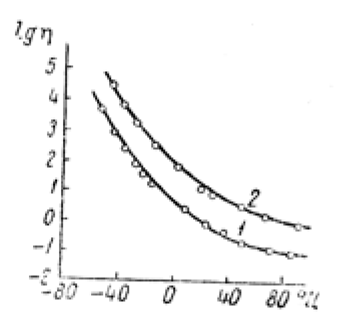


Рис. 164. Температурная зависимость логарифма вязкости lg η трансформаторного масла (кривая *1*) и 5%-го раствора в нем синтетического натрийбутадиенового каучука (кривая *2*). (По Кобеко и Шишкину [35, 118]).

Преимущество этого метода заключается в возможности простой регулировки скорости вращения цилиндра в несколько тысяч раз и тем самым в возможности значительного расширения температурного интервала в применении одного и того же прибора.

При вязкостях, бо́льших 10^5 пуаз, внешний цилиндр закрепляется. Внутрь вставляется металлический стержень, который приводится в движение с помощью блока и статической нагрузки. Промежуточное пространство заполняется жид-

костью. За медленным вращением стержня можно следить при помощи отсчетного микроскопа, снабженного микрометрической шкалой.

Предел измерения лимитируется отскакиванием внутреннего стержня от измеряемого вещества при вязкостях порядка 10^{10} пуаз вследствие потери клейкости (см. стр. 246).

Для измерения этим методом вязкости во всем указанном диапазоне изменения η приходится иметь набор внутренних цилиндров и подвесов нескольких диаметров. Удобством методики является компактность аппаратуры и возможность помещения вискозиметра в трубчатую печь, дюар и т. п.

Для определения вязкости примерно от 10^8 до 10^{16} пуаз может служить следующий прием. Цилиндрический стержень из исследуемого материала закрепляется в двух держателях, верхний из которых вращается в подшипнике; стержень закручивается статической нагрузкой. Отсчет медленных перемещений производится также при помощи микроскопа[92, 94].

Вязкость силикатных стекол Зак[72] измерял по течению нити, к нижнему концу которой был подвешен груз. Для устранения влияния краев в обоих последних случаях необходимо утолщать концы образца. Эти утолщения и зажимаются в оправах.

Вязкость примерно от 10^5 до 10^{10} пуаз удобно измерять также путем вытягивания из жидкости шарика. Для этой цели Журков применял шарик из молибденового стекла, напаянный на конец молибденовой проволоки. При больших η ввиду малых перемещений он применял отсчетный микроскоп. Верхний предел возможности измерения ограничивался значением вязкости $\eta = 10^{10}$ пуаз, при достижении которой шарик начинал откленваться от массы, что в случае прозрачных сред заметно по образованию пузырей воздуха около шарика.

Для измерения вязкостей от 0.01 до 10^4 пуаз может служить также метод протекания жидкости сквозь капилляр с применением принудительного течения.

Следует отметить, что при исследованиях вязкости основной интерес представляет определение ее температурной зависимости, которая чрезвычайно велика, особенно в интервале размягчения. Принимая во внимание, что функцией от T откладывается $\lg \eta$, методические погрешности в определении η мало сказываются на общем ходе зависимости η от T. Обычно вполне достаточна точность порядка 10%.

Гораздо сильнее сказываются колебания температуры, которую в интервале размягчения необходимо поддерживать в течение каждого измерения с точностью до 1°.

Изучению вязкости полимеров посвящен ряд работ. Близ T_g исследование вязкости высокомолекулярных веществ сильно затрудняется проявлением высокоэластической деформации, которая может полностью маскировать вязкое течение. Так, Кобеко, Кувшинский и Гуревич [94] в течение суток наблюдали только высокоэластическую часть деформации резины и эбонита, о чем можно было судить по обратимому закручиванию и раскручиванию цилиндра из этих материалов. Поэтому вязкость полимеров изучается выше T_g.

Интересные результаты по исследованию вязкости полиизобутилена получены в работе Каргина и Соголовой [83], которые изучали длительное течение образца под действием подвешенного к нему груза. Удлинение за счет высокоэластической деформации учитывалось путем релаксации ее при нагреве после растяжения. При этом образец сокращался и в нем исчезали внутренние напряжения, о чем можно было судить по исчезновению двойного лучепреломления.

Опыт показал, что вязкость растет в процессе пластической деформации, причем соблюдается следующее равенство. Напряжение в образце равно $\sigma = \eta_0 \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt}$, где η_0 — начальное значение вязкости; l_0 — начальная длина; l — длина в данный момент; t — время.

Рост η Каргин и Соголова связывают с развертыванием полимерной цепи в результате течения. Действительно, пластическая деформация в полимерах происходит путем посте-

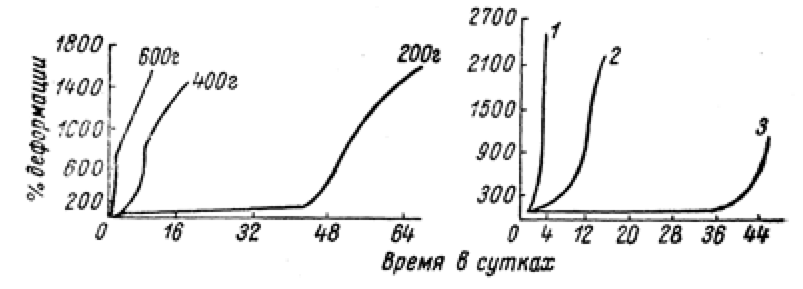


Рис. 165. Зависимость пластического течения полиизобутилена с молекулярным весом $M = 1.6 \cdot 10^6$ от времени при разных приложенных нагрузках (помечены на кривых). (По Каргину и Соголовой [83]).

Рис. 166. Зависимость пластической деформации от времени течения для полиизобутилена разного молекулярного веса. (По Каргину и Соголовой [83]).

Кривые: *1* — при $M = 1 \cdot 6.10^6$; *2* — при $M = 3.5 \cdot 10^6$; *3* — при $M = 5.3 \cdot 10^5$.

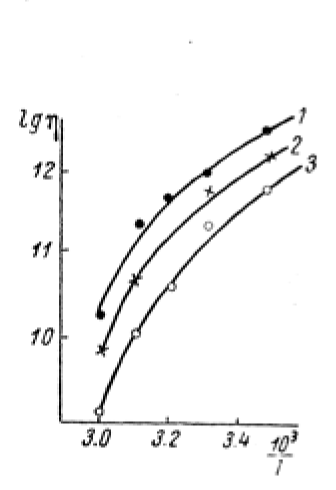


Рис. 167. Температурная зависимость начальной вязкости $\lg \eta_0$ полиизобутилена. (По Каргину и Соголовой [83]).

Кривые: *1* — при $M = 1.6 \cdot 10^6$; *2* — при $M = 3.5 \cdot 10^6$; *3* — при $M = 5.3 \cdot 10^6$.

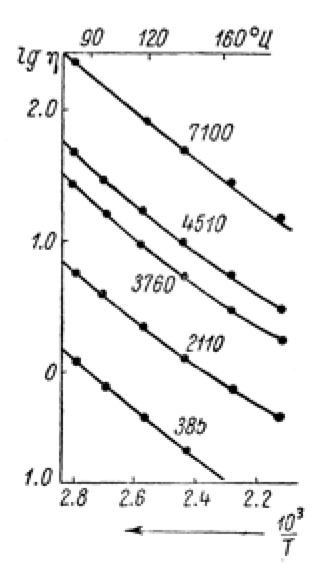


Рис. 168. Температурная зависимость логарифма вязкости $\lg \eta$ полидекаметиленадипата. На кривых указаны молекулярные веса. (По Флори [186]).

пенного диффузионного перемещения отдельных звеньев цепи в направлении растяжения, что приводит к значительному выпрямлению цепей. В начале процесса звенья всех макромолекул расположены хаотически. Поэтому имеется много способов перемещения каждого из них и диффузия осуществляется гораздо легче, чем в случае вытянутой цепочки. В пределе получение полностью выпрямленной цепи может осуществиться только одним способом. Уменьшение числа комбинаций, при помощи которых может происходить развертывание цепочки, и

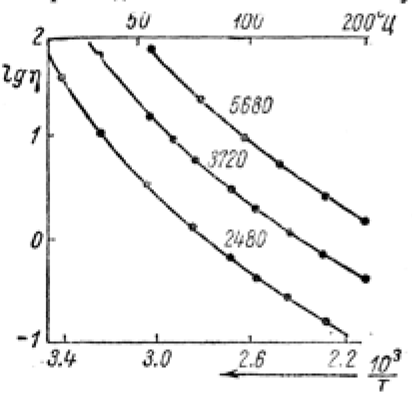


Рис. 169. Температурная зависимость логарифма вязкости $\lg \eta$ полидекаметиленсукцината. На кривых указаны молекулярные веса. (По Флори [186]).

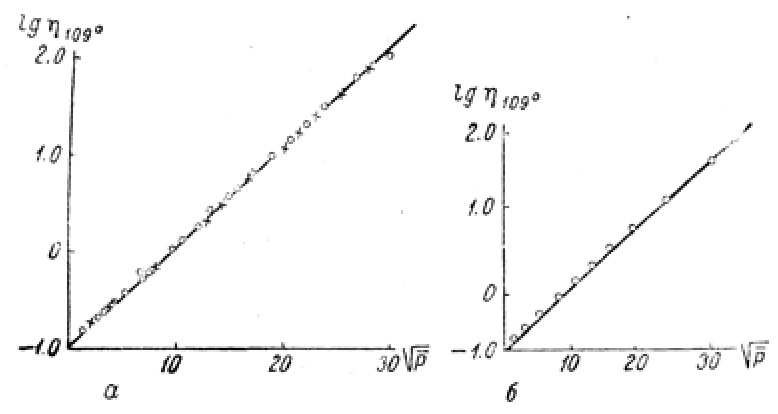


Рис. 170. Зависимость логарифма вязкости, измеренной при 109° ($\lg \eta_{109}$), и квадратным корнем из степени полимеризации) $(\sqrt{P})$ для полидекаметиленадипата (*а*) и полидекаметиленсукцината (*б*). (По Флори [186]).

создает увеличение сопротивления этому развертыванию или возрастание коэффициента трения в результате течения поли-

мера. Рис. 165—167 иллюстрируют некоторые результаты исследования Каргина и Соголовой. Подъем кривых зависимости деформации от времени обусловлен возрастанием удельной нагрузки, происходящим вследствие уменьшения сечения образца.

Изучению вязкости полимеров посвящены также работы Флори и Фокса [186,188]. Флори изучал вязкость сравнительно

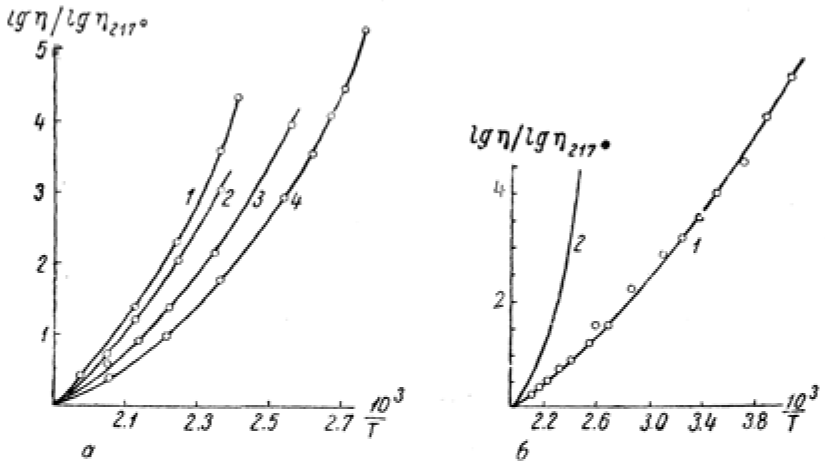


Рис. 171. Температурная зависимость логарифма вязкости полистирола (*а*) и полиизобутилена (*б*). (По Фоксу и Флори [188]).

Кривые: (*а*) *1* — при M от $1.3 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^4$; *2* — при $M = 13.5 \cdot 10^3$ и $11 \cdot 10^3$; *3* — при $M = 5 \cdot 10^3$; *4* — при $M = 3.9 \cdot 10^3$. (*б*) — то же, для полиизобутилена (кривая *1*) для сравнения приведена кривая *2* для полистирола с $M = 1.3 \cdot 10^6$.

По оси ординат отложено отношение логарифмов вязкостей, измеренных при температуре опыта и при 217°.

низкомолекулярных продуктов поликонденсации, получая эти продукты в расплавленном виде путем продавливания их через капилляры. При этом им была обнаружена линейная зависимость между логарифмом вязкости и степенью полимеризации типа $\lg \eta = A + C\sqrt{P}$. Результаты работ Флори изображены на рис. 168—170.

Фокс и Флори [188] исследовали также высокомолекулярные продукты полимеризации изобутилена и стирола. Метод измерения заключался в протягивании относительно друг друга

двух цилиндров, пространство между которыми было заполнено полимером. В этом случае вязкость также зависела от

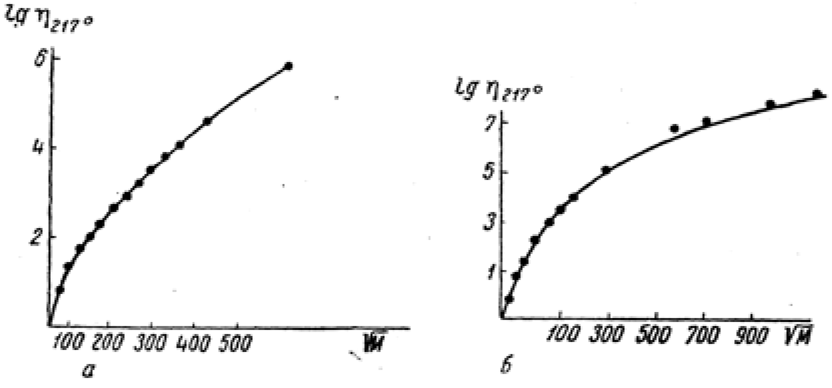


Рис. 172. Зависимость между логарифмом вязкости и квадратным корнем из молекулярного веса $\lg \eta = f(\sqrt{M})$ для полистирола (*а*) и полиизобутилена (*б*). (По Флори и Фоксу [188]).

молекулярного веса, но при этом не получалось линейной зависимости между $\lg \eta$ и $\sqrt{\overline{P}}$ (рис. 171 и 172).

ГЛАВА ДВЕНАДЦАТАЯ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

Современные методы измерения электропроводности γ позволяют изучать проводимость в огромном диапазоне ее значений. Это дает возможность проследить изменение γ в большом температурном интервале и сравнить закономерности, отвечающие твердому и жидкому состояниям.

На рис. 173 и 174 представлена температурная зависимость логарифма удельного сопротивления ρ уксуснокислого лития и буры в кристаллической и аморфной модификациях[97].

В кристалле линейный ход $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ сохраняется вплоть до температуры плавления, выше которой удельное сопротивление падает скачком (в десять тысяч раз) и дальше уже меняется по другой криволинейной зависимости $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$, характерной для жидкостей.

В аморфной модификации отклонения от закономерностей твердого тела наступают задолго до точки плавления. Выше T_g в интервале размягчения удельное сопротивление резко уменьшается по крутой, криволинейной зависимости $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Таким образом, так же как и в случае теплоемкости и других свойств, проявление характеристик жидкого состояния связано с переходом к новой закономерности температурной зависимости $\rho = f(T)$. Это обусловлено вступлением в игру

нового группового механизма теплового движения, а следовательно и диффузии.

Интересно, что твердое состояние характеризуется не только линейной зависимостью $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$, но и примерно

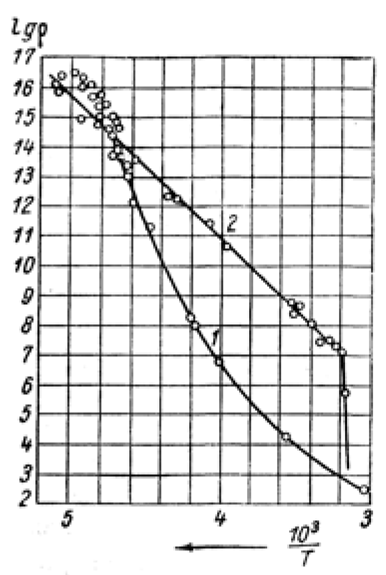


Рис. 173. Температурная зависимость логарифма удельного сопротивления уксуснокислого лития. (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину [97]).

Кривые: 1 — аморфная; 2 — кристаллическая модификация.

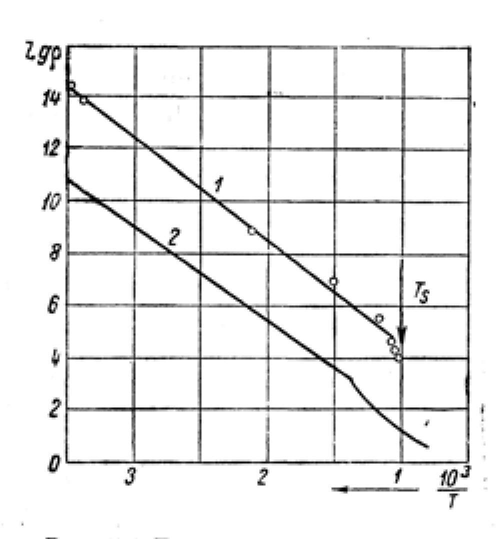


Рис. 174. Температурная зависимость логарифма удельного сопротивления буры. (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину [97]).

Кривые: 1 — кристаллическая; 2 — аморфная модификация.

одинаковым значением наклона этих прямых в кристаллической и аморфной модификациях. Это тоже стоит в хорошем согласии с современными представлениями о строении стекол и кристаллов. Энергия, требуемая для вырывания иона, зависит от его взаимодействия с соседями, т. е. для одного и того же вещества от их взаимного расположения. Ближние же порядки мало отличаются друг от друга у стекла и кристалла и не меняются с температурой. Поэтому в обеих моди-

фикациях $\lg\rho=f\left(\frac{1}{T}\right)$ выражается в виде прямых, наклоны которых близки друг другу по своим значениям.

Наоборот, у всех жидкостей наблюдается криволинейный ход

$$\lg\rho=f\left(\frac{1}{T}\right).$$

Рис. 175 иллюстрирует температурную зависимость логарифма удельного сопротивления различных аморфных тел, начиная с больших значений вязкости η и кончая подвижной жидкостью. Так же как и в случае η (рис. 158), в данном графике сведены результаты измерения проводимости веществ самой различной природы: спиртов, смол, неорганических кислот, силикатных стекол, расплавленных солей и т. д. Как видно из хода кривых (рис. 175), для всех них характерна криволинейная зависимость $\lg\rho=f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Однако при сравнении рис. 175 и 158 видна значительная разница, а именно: на графике для вязкости (рис. 158) все кривые представляют собой равномерно расходящийся веер, в данном же случае (рис. 175) кривые сильных электролитов пересекают кривые спиртов и других слабо диссоциированных жидкостей. Это понятно, так как в случае электропроводности значение коэффициента в уравнении (59) $A=\frac{e^2\delta^2N_0}{\tau_0RT}$ определяется не всем числом молекул N_0, а только количеством носителей электричества. Эта формула неприменима для не-электролитов и вообще для жидкостей с небольшим содержанием ионов. У них N_0 не может превысить значения, отвечающего концентрации имеющихся налицо ионов. Поэтому предельная величина A меньше, чем у бинарных солей, сильных электролитов и тому подобных соединений, допускающих полную диссоциацию. Следовательно, экстраполяцию к $\frac{1}{T}=0$ следует делать только для кривых, стремящихся в пределе к большим значениям проводимости.

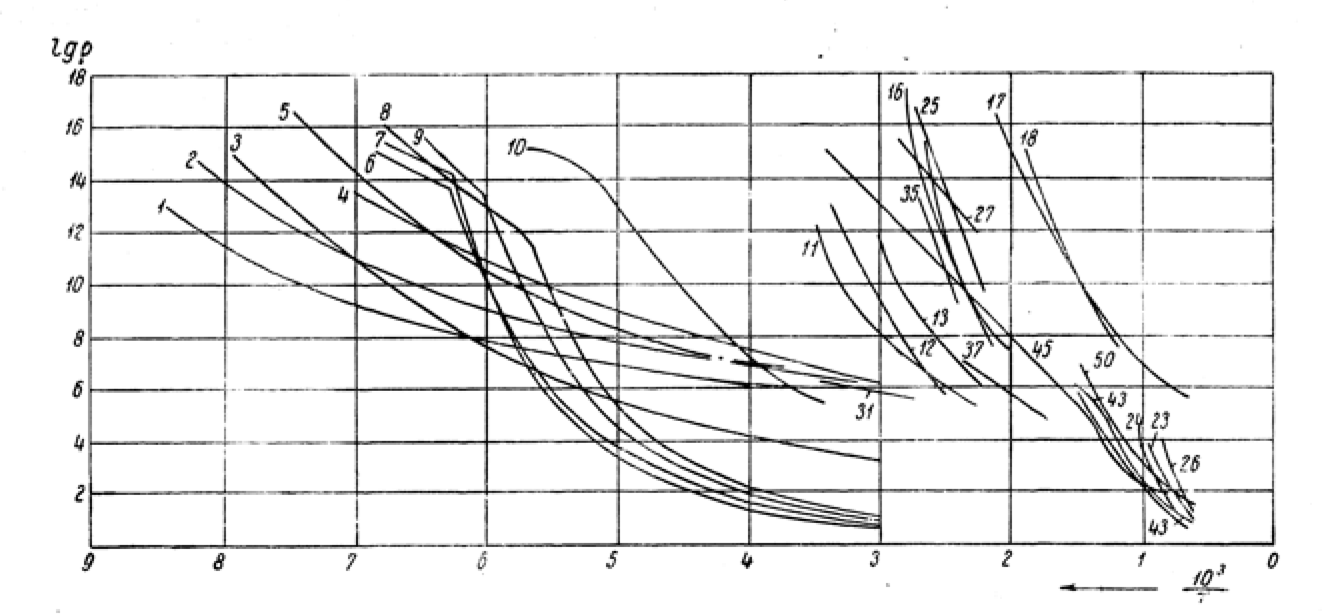


Рис. 175. Зависимость логарифма удельного сопротивления различных жидкостей от обратной абсолютной температуры. (Составлено по данным различных авторов).

Кривые: *1* — этиловый спирт; *2* — пропиловый спирт; *3* — изоаминовый спирт + 5% соляной кислоты; *4* и *31* — изобутиловый спирт; *5* — изоамиловый спирт; *6* — $SO_3 + 3H_2O$; *7* — H_2SO_4; *8* — H_3PO_4; *9* — KOH (25%) + H_2O (75%); *10* — глицерин; *11* — глипталь (полимер I); *12* — глюкоза; *13* — глипталь (полимер II); *16* — фенолфталеин; *17* — SiO_2; *18* — B_2O_3; *23* — KCl; *24* — NaCl; *25* — битум краснодарский тугоплавкий; *26* — силикатное стекло; *27* — олифная пленка; *35* — стекло Фурко; *37* — $NaNO_3$; *43* — свинцовоборносиликатное стекло; *45* — бура (твердая и жидкая); *48* — силикатное стекло; *50* — борносиликатное стекло.

В таком случае, как видно из рис. 175, кривые $\lg\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ разных жидкостей сходятся также примерно в одном и том же месте, и значения A для различных веществ лежат в пределах 100—1000 ампер, т. е. близки по порядку величины к их теоретическому значению.

Таким образом, так же как и при изучении вязкости, экстраполяция кривых $\lg\rho$ и $\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ приводит к разумным значениям A, несмотря на криволинейность обеих зависимостей. При этом отсутствует огромный разброс в величинах A, который наблюдается в случае проводимости твердых тел.

Сходимость кривых $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при $\frac{1}{T} = 0$ позволяет сверить теорию с опытом и установить правильность теоретического значения A. Но так как A имеет один смысл как для твердого, так и для жидкого состояния, то, подставляя его значение в уравнение $\rho = Ae^{\frac{u}{RT}}$, можно определить u для любой температуры не только в случае жидкостей, но и в случае стекол и кристаллов.

Общность результатов и разумные величины A для ρ и η указывают на правильность общих представлений о наличии потенциального барьера, положенных в основу механизма диффузии.

Если при постоянном давлении в уравнении $\rho = Ae^{\frac{(\Delta u_0 - T\Delta S)}{RT}}$ u_0 и энтропия S перехода через барьер остаются постоянными, то $\lg\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ выражается прямой. Опыт показывает, что это соблюдается в твердом состоянии, когда ближний порядок не меняется с температурой (т. е. для кристаллов и стекол).

Наоборот, изучение всех свойств жидкости свидетельствует о непрерывном изменении координационного числа при нагревании и охлаждении, а следовательно и об изменении u_0 и S. Это приводит к криволинейной зависимости $\lg\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Механизм перескока ионов, конечно, возможен и в жидком состоянии, но значимость его в этом случае мала по сравнению с вероятностью групповых перемещений в моменты перестроек элементарных ячеек.

Прямолинейность $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в кристалле и стекле дает возможность судить о соотношении количества электричества, переносимого по обоим механизмам теплового движения.

Если бы выше T_g измеряемое значение проводимости обусловливалось (так же, как и в твердом состоянии) только вырыванием ионов, то $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ являлся бы продолжением прямых стекла. Поэтому при любой T выше T_g отступление кривой $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ от прямолинейности или соотношение ординат, отвечающих экстраполяции прямой и измеряемому значению (по кривой), дает соотношение токов, обусловленных обоими механизмами проводимости.

Так, например, для уксуснокислого лития (рис. 173) при $\frac{1}{T} = 4.4$ или $T = -45°$ Ц участие в переносе электричества по механизму твердого тела отвечает $\rho = 10^9$ ом·см или $\gamma = 10^{-9} \cdot$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$. В то же время значение проводимости, обусловленное групповым механизмом диффузии, равно $\gamma = 10^{-4}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$, т. е. примерно в 10^5 раз больше, чем в первом случае.*

При изучении электропроводности можно наблюдать так же и все другие закономерности, характерные для жидкого состояния. Так, близ T_g в области большой вязкости проявляются те же релаксационные явления, что и в случае изменения объема v, теплоемкости и т. п. При быстром охлаждении наблюдаются сравнительно резкие перегибы $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

---

* В данном случае для сравнения была использована прямая, отвечающая кристаллической модификации уксусного лития.

Уменьшение скорости охлаждения перемещает место излома в более низкие температуры (рис. 176, 177), и, наконец,

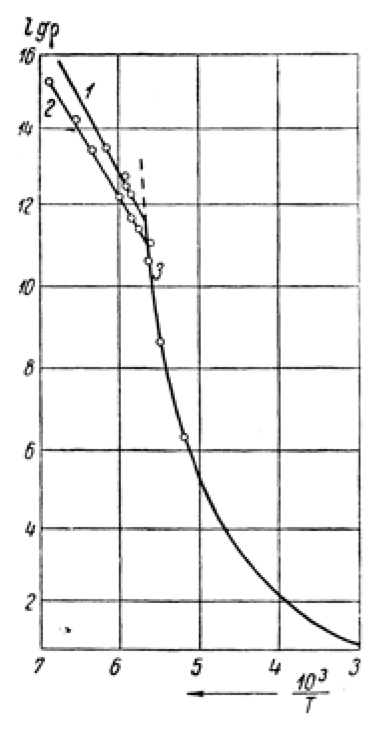


Рис. 176. Температурная зависимость удельного сопротивления $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ аморфной фосфорной кислоты. (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину [97]). Кривые *1* и *2* отвечают твердому стеклу, закаленному быстрым охлаждением при разных температурах; *3* — жидкость, в которой равновесие успевает установиться.

Рис. 177. Веер кривых $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для силикатного стекла, закаленного при разных температурах (кривые *1* и *2*). Кривая *3* отвечает условию опыта, при котором успевает установиться равновесное состояние благодаря длительному отжигу. (По Лительтону и Уитмору [134]).

отжиг до установления равновесного значения приводит к исчезновению перегиба. В этом отношении ход кривых рис. 176—177 вполне аналогичен ходу кривых рис. 105. Более

того, измерения показали, что релаксация всех свойств: удельного сопротивления, вязкости, объема, показателя преломления, диэлектрической постоянной и т. п., проявляется в одном и том же температурном интервале и следует одному и тому же закону.

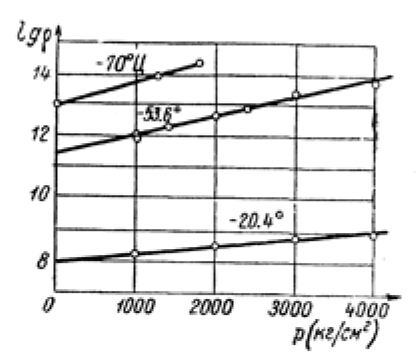


Рис. 178. Зависимость логарифма удельного сопротивления lg ρ глицерина от давления *p*. (По Кобеко и Шишкину [106]).

Цифры на кривых указывают температуру, при которой получена данная кривая. Точки, лежащие по оси ординат, отвечают удельным сопротивлениям жидкости при атмосферном давлении.

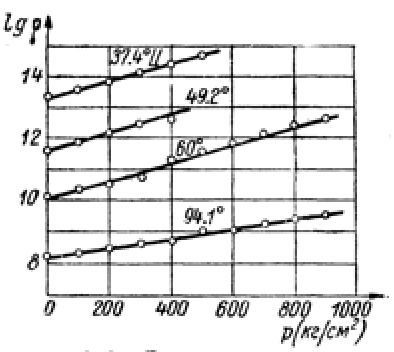


Рис. 179. Зависимость логарифма удельного сопротивления lg ρ сплава салола с фенолфталеином от давления *p* (в атмосферах). (По Кобеко и Шишкину [106]).

Цифры на кривых указывают температуру, при которой получена данная кривая. Точки, лежащие по оси ординат, отвечают удельным сопротивлениям жидкости при атмосферном давлении.

При дальнейшем снижении T, когда τ становится значительно больше, чем время измерения, проявление характеристик жидкости уже не удается наблюдать, и тело приобретает качество твердого стекла.

В заключение следует еще остановиться на опытах по изучению температурной зависимости электропроводности при разных давлениях и при постоянном объеме. Эти исследования важны для выяснения механизма диффузии в жидкости. Аппаратура и методика изменений подробно описаны нами ранее [106], поэтому здесь приводятся лишь результаты опытов, иллюстрируемые рис. 178 и 179.

Рис. 180 иллюстрирует опыт, который ставился следующим образом. Вначале путем изменения давления снималась зависимость $\lg \rho = f(v)$ при постоянной температуре $T = +94.1°$ (кривая *а*). Затем образец охлаждался до +60°, и вновь изучалась зависимость $\lg \rho = f(v)$ (кривая *б*). Дальше T снижалась до +49° и опять определялась $\lg \rho = f(v)$ (кривая *в*) и т. д. Пунктирная кривая отвечает изменению $\lg \rho = f(v)$, происходящему благодаря изменению температуры, кривые же *а*, *б*, *в*, *г* характеризуют зависимость $\lg \rho$ от v при $T = \text{const}$ и переменном давлении.

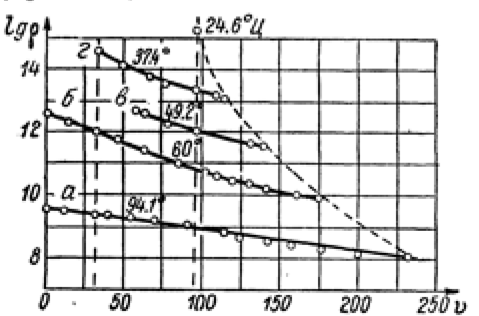


Рис. 180. Зависимость удельного сопротивления $\lg \rho$ сплава фенолфталеина с салолом от изменения объема v, вызванного приложением внешнего давления (кривые *а*, *б*, *в*, *г*), а также изменением температуры при атмосферном давлении (пунктирная кривая). (По Кобеко и Шишкину [106]).

На кривых *а*, *б*, *в*, *г* проставлены температуры, при которых измерялась зависимость $\lg \rho = f(v)$ $T = \text{const}$; 24.6° Ц на пунктирной кривой отвечают максимальному значению $\lg \rho = f(v)$ $p = \text{const}$, которое еще удалось измерить при охлаждении. Значения v даны в относительных единицах.

Из рис. 180 видно, что одно и то же изменение объема, вызванное охлаждением и нагреванием, сказывается неизмеримо сильнее, чем то же Δv, обусловленное изменением давления и $T = \text{const}$. Так, например, при $\Delta v = 225 - 100 = 125$ за счет увеличения p при $T = 94.1$ (кривая *а*) ρ возрастает от 10^8 до $6 \cdot 10^9$ ом, т. е. в 60 раз. В то же время такое же Δv, отвечающее охлаждению от 94.1 до 24.6°, вызывает возрастание ρ от 10^8 до $5 \cdot 10^{15}$ ом, или в 50 миллионов раз.

Этот опыт однозначно указывает на неправильность теорий, сводящих изменение физических свойств жидкостей к изменению свободного пространства и предполагающих независимость этих свойств от T при $v = \text{const}$.

К такому же выводу приводят и другие наши опыты. Так, на рис. 181 изображена зависимость $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ при постоянном объеме (кривая *а*) и постоянном давлении (кривая *б*). Как видно, температурный ход в обоих случаях мало отличается друг от друга, иначе говоря — сохранение условия $v = \text{const}$ практически не изменяет температурной зависимости удельного сопротивления.

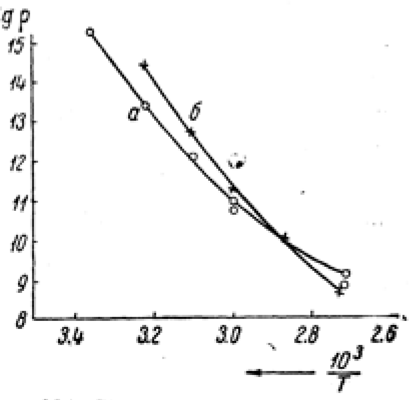


Рис. 181. Температурная зависимость удельного сопротивления $\lg \rho = f \times \times \left(\frac{1}{T}\right)$, снятая при постоянном объеме (кривая *а*) и постоянном давлении (кривая *б*).

Причина огромного влияния температуры на электропроводность по сравнению с влиянием изменения объема при наложении давления указывает на различный механизм изменения электропроводности в обоих случаях. Объяснение этого факта вытекает из рассмотрения основных свойств жидкого состояния.

Как уже говорилось, анализ рентгенограмм указывает на то, что при охлаждении плотность увеличивается не только за счет простого сближения частиц, но в значительной мере благодаря изменению структуры жидкости или координационного числа. К представлениям об изменении структуры жидкости с температурой мы были вынуждены притти также и при объяснении криволинейной зависимости логарифмов вязкости, удельного сопротивления и времени релаксации τ от $\frac{1}{T}$, равно как и при объяснении взаимной корреляции этих функций.

Перестройка расположения молекул и элементарных ячеек жидкости с температурой сопровождается изменением сил взаимодействия и энергии активации, определяющей вероятность перехода иона или молекулы из одного положения

равновесия в другое, что в свою очередь вызывает наличие температурной зависимости u и S.

При охлаждении жидкости механизм уменьшения объема связан с установлением структуры, характерной для каждой температуры. Механизм же сжатия жидкостей под давлением, повидимому, таков же, как в твердых телах, и обусловливает только сближение атомов и молекул при фиксированной структуре. Разница заключается лишь в том, что в случае жидкостей атомы или молекулы находятся на больших расстояниях друг от друга, с чем связана бо́льшая сжимаемость жидкостей в сравнении с кристаллическими телами. Эта разница является лишь количественной. Она постепенно уменьшается с охлаждением жидкости и полностью исчезает после застеклования.

ГЛАВА ТРИНАДЦАТАЯ

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ

Суммарная поляризация молекул жидкости в электрическом поле складывается из электрической поляризации P_1, связанной с деформацией электронных оболочек, атомной поляризации или смещения атомных ядер (P_2), и дипольной поляризации P_3, обусловленной вращением диполей

$$P = P_1 + P_2 + P_3 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}\,\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\pi N\left(\alpha_1 + \alpha_2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\mu^2}{kT(1 + i\omega\tau)}\right), \qquad (62)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; M — молекулярный вес; d — плотность; α_1 и α_2 — поляризуемости, отвечающие P_1 и P_2; μ — перманентный дипольный момент молекулы; ω — круговая частота переменного поля; τ — время релаксации; kT, i и N имеют обычные значения.

Собственные частоты деформации электронных оболочек лежат в области видимого света. В случае только электронной поляризации можно считать, что $\varepsilon = n^2$, где n — показатель преломления в видимой части спектра.

Частоты взаимных смещений атомов отвечают инфракрасной области спектра. Таким образом, оба вида поляризации расположены далеко за пределами самых коротких радиоволн и всегда входят в суммарное выражение поляризации.

Как показывает опыт, поляризация неполярных жидкостей, а следовательно P_1 и P_2 не зависят от T.

При наличии диполей и условии $\omega\tau \ll 1$, P линейно зависит от $\frac{1}{T}$. При этом опыт показывает, что в случае разбавленных растворов полярных веществ в неполярных наклон прямой $P=f\left(\frac{1}{T}\right)$ дает правильное значение дипольного момента $\left(\frac{\mu^2}{\kappa T}\right)$.

При больших значениях τ диполи не успевают следовать за полем и ведут себя как полностью закрепленные. В этом интервале температур дипольная поляризация не может проявиться и значение P определяется только величинами P_1 и P_2.

Однако в связи с релаксационным механизмом установления всех характеристик жидкости, в том числе и смещения диполей, значения P_3 и ε определяются не только τ, но и скоростью внешнего воздействия, т. е. соотношением между τ и частотой переменного поля. Чем выше частота, тем при меньшем значении τ, т. е. тем при еще более высокой температуре T, диполи не успевают следовать за полем и ведут себя как твердо закрепленные радикалы. Представленная на рис. 182 температурная зависимость ε глицерина, измеренная при разных частотах, полностью подтверждает эти заключения. Из хода кривых видно, что, так же как и в случае механических свойств, понятие твердого тела (в данном случае тела, потерявшего способность вращения диполей) определяется не только температурой, но и скоростью воздействия. Так, при $T=250°$ и $\nu=\frac{\omega}{2\pi}=10^8$ глицерин ведет себя как абсолютно твердое тело. Вместе с тем при этой же температуре и $\nu=50$ герц диполи успевают полностью следовать за изменением направления электрического поля.

Аналогичные кривые получаются для всех полярных веществ. В качестве иллюстрации приведены рис. 183 и 184.

Для изучения механизма релаксации электрические методы измерения имеют большое преимущество перед механиче-

скими, так как они легко могут охватывать огромный диапазон частот, начиная от ν порядка 10^{-3} ($\tau \simeq 17$ мин.) и кончая $\nu = 10^{10}$ герц ($\lambda = 3$ см), т. е. в 10^{13} раз. Это позволяет наблюдать свойства твердого тела (потерю вращения

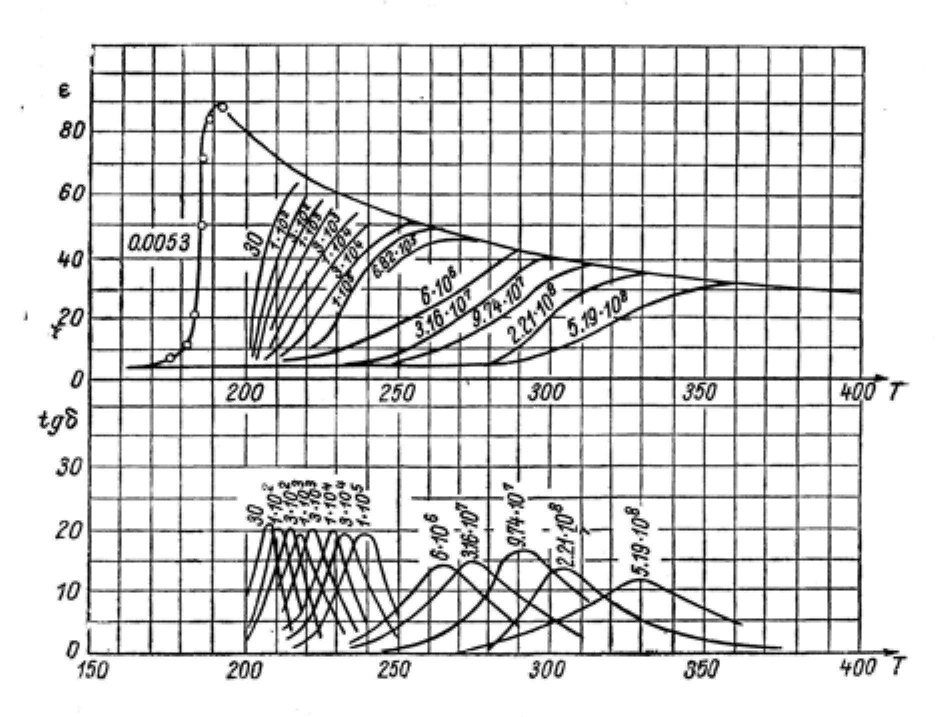


Рис. 182. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ глицерина. (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину [96] и по Мицушима [150]).

Цифры на кривых отвечают частотам переменного напряжения.

диполей) у легко подвижных жидкостей с вязкостью порядка 0.01 пуаза, например у воды при комнатной температуре. В то же время, производя измерения при постоянном напряжении, можно наблюдать релаксационное смещение диполей при вязкостях порядка $\eta = 10^{13}$ пуаз, когда внешне тело проявляет себя как твердое.

Перегиб значений диэлектрической проницаемости отвечает условию $\omega = \frac{1}{\tau}$. Таким образом, определяя из графика $\varepsilon = f(T)$ температуры, отвечающие перегибу $\varepsilon = f(T)$ при разных частотах, можно найти зависимость τ от T.

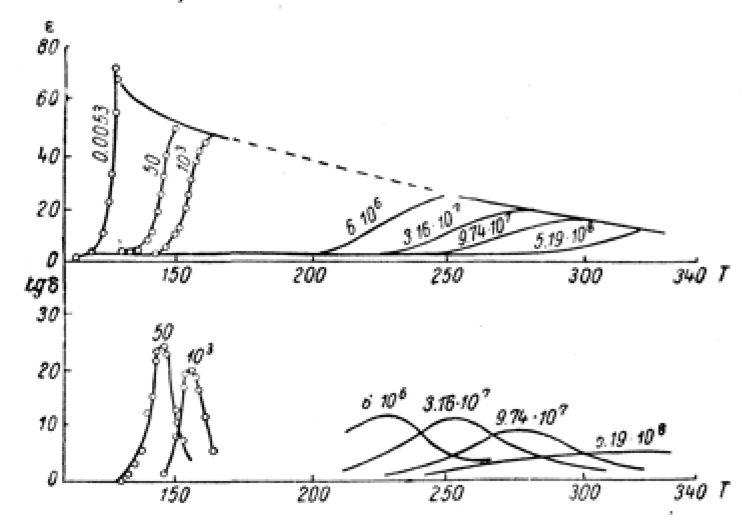


Рис. 183. Температурная зависимость ε и $\operatorname{tg}\delta$ изобутилового спирта. (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину[96] и по Мицушима[150]).

Цифры на кривых отвечают частотам переменного напряжения.

На рис. 185—187 изображены зависимости $\lg\eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$, $\lg\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\lg\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для ряда простых жидкостей. Из графиков видно, что все три характеристики изменяются по одинаковому закону. При наложении кривых друг на друга они сливаются в одну кривую и при выражении их в виде $\lg\rho = f(\lg\eta)$ и $\lg\tau = f(\lg\eta)$ получаются прямые, расположенные под углом 45°. Аналогичная зависимость между τ и η была недавно установлена для большого количества простых жидкостей Хеннели, Хестоном и Смитом[193] (рис. 188).

Одинаковые температурные коэффициенты вязкости, удельного сопротивления и времени релаксации указывают

на то, что возможность перемещения простой нейтральной молекулы и иона, равно как и поворота диполя, обусловлена одним и тем же механизмом. Силы, воздействующие на эти частицы, различны, и природа самих частиц стекла отлична друг от друга. Поэтому причину одинакового проявления разнородных характеристик следует искать в общих свойствах самой жидкости и в особенностях ее строения,

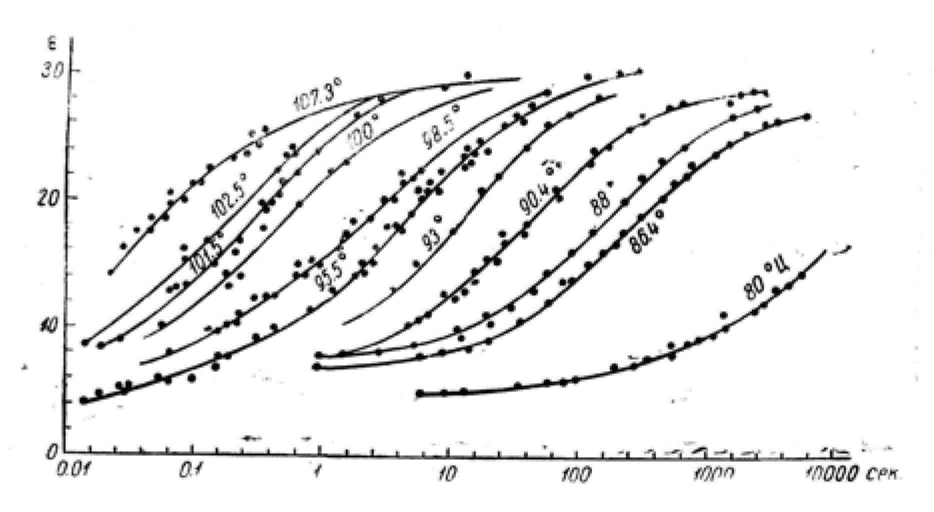


Рис. 184. Установление значения ε фенолфталеина в зависимости от времени приложения напряжения. На кривых помечены температуры (ср. рис. 99 на стр. 167). (По Кобеко и Кувшинскому[92]).

обусловливающих необходимость одновременного или группового перемещения различных по своей природе частиц (нейтральных молекул, ионов и диполей). Это хорошо согласуется с неоднократно развиваемыми в данной книге представлениями о групповом механизме диффузии и релаксации жидкостей.

Во время закрепления в ячейке ионы, нейтральные и дипольные молекулы совершают только колебательные движения около своих центров равновесия. В моменты распада ячеек они перемещаются и ориентируются в направлении электрического или механического поля.

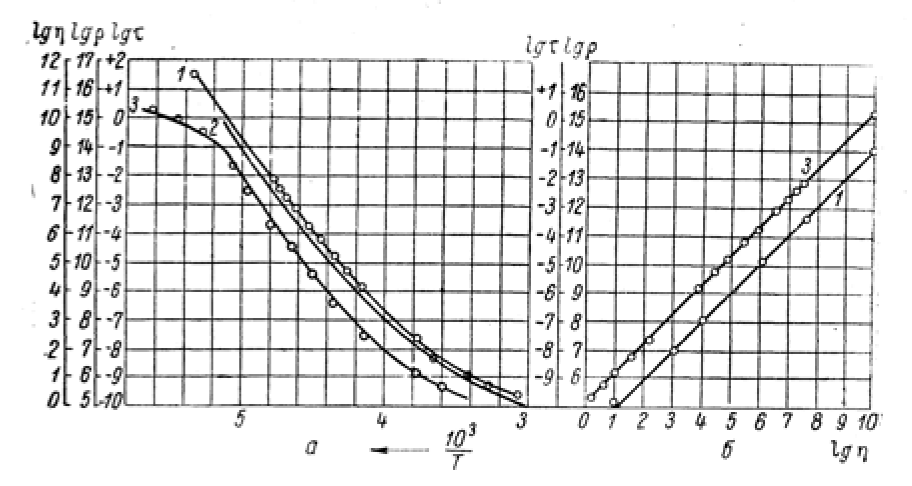


Рис. 185. Сравнение температурной зависимости логарифмов вязкости lg η, удельного сопротивления lg ρ и времени релаксации lg τ глицерина (а) и сопоставление lg τ = f (lg η) и lg ρ = f (lg η) (б). (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину[96]).

Кривые: 1 отвечают времени релаксации; 2 — вязкости; 3 — удельному сопротивлению

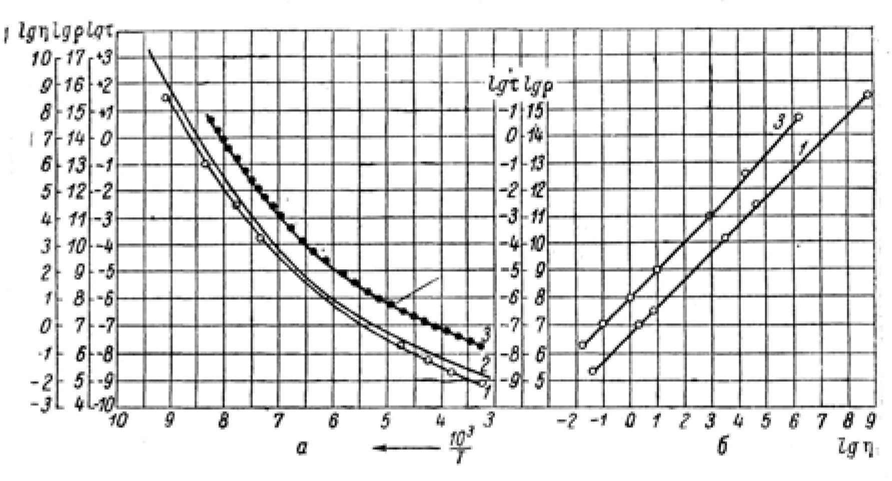


Рис. 186. Сравнение температурной зависимости логарифмов вязкости lg η, удельного сопротивления lg ρ и времени релаксации lg τ пропилового спирта и сопоставление lg τ = f (lg η) и lg ρ = f (lg η). (По Кобеко, Кувшинскому и Шишкину[96]).

Кривые: 1 — отвечает времени релаксации; 2 — вязкости; 3 — удельному сопротивлению.

Вероятность необратимого смещения молекул всех сортов, в том числе ионов, нейтральных и дипольных частиц, определяется временем существования τ_1 элементарных ячеек при данной температуре, пропорциональным τ. Величина же τ обусловливается соотношением между значениями энергетического барьера u и энергии теплового движения RT, согласно уравнению

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{(\Delta u_0 - T\Delta S)}{RT}},$$

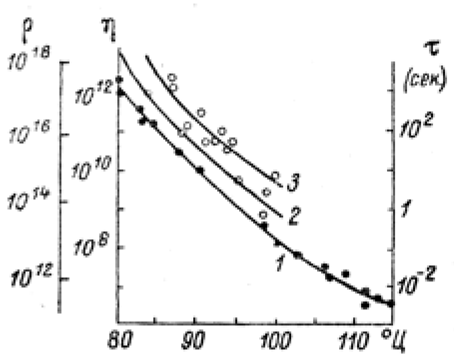


Рис. 187. Температурная зависимость ρ, η и τ для фенолфталеина. (По Кобеко и Кувшинскому [92]).

Кривые: *1* — отвечает времени релаксации; *2* — вязкости; *3* — удельному сопротивлению.

так как энергия прилагаемого внешнего поля мала по сравнению с энергией теплового движения. Нагревание и охлаждение изменяют координационное число, а следовательно u_0 и S, что вызывает искривление функции $\lg\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$, которая в свою очередь однозначно определяет температурную зависимость $\lg\rho$ и $\lg\eta$.

Приведенная зависимость между ρ, η и τ указывает также на то, что увеличение электропроводности при нагревании связано с ростом подвижности, число же ионов или диссоциация их остается постоянной и не зависит от температуры. Это подтверждается также результатами наших измерений температурного хода проводимости спиртов при искусственном введении в них ионов. Как видно из рис. 189 и 190, прибавление к спирту HCl только увеличивает общую проводимость, не изменяя температурного коэффициента ρ, который остается таким же, как у исходного спирта (при добавлении HCl в указанных концентрациях η и τ спирта не изменяются).

Такого рода однозначная связь между η, ρ и τ наблюдается, конечно, только у простых жидкостей. В растворах

20*

полимеров наблюдаются иные закономерности. Как уже было показано выше, подвижность макромолекул в растворе отличается от подвижности мелких молекул растворителя. Равным образом отлична и подвижность полимерных молекул и находящихся в растворе ионов. Характерным примером этому могут служить растворы желатины, вязкость которых очень

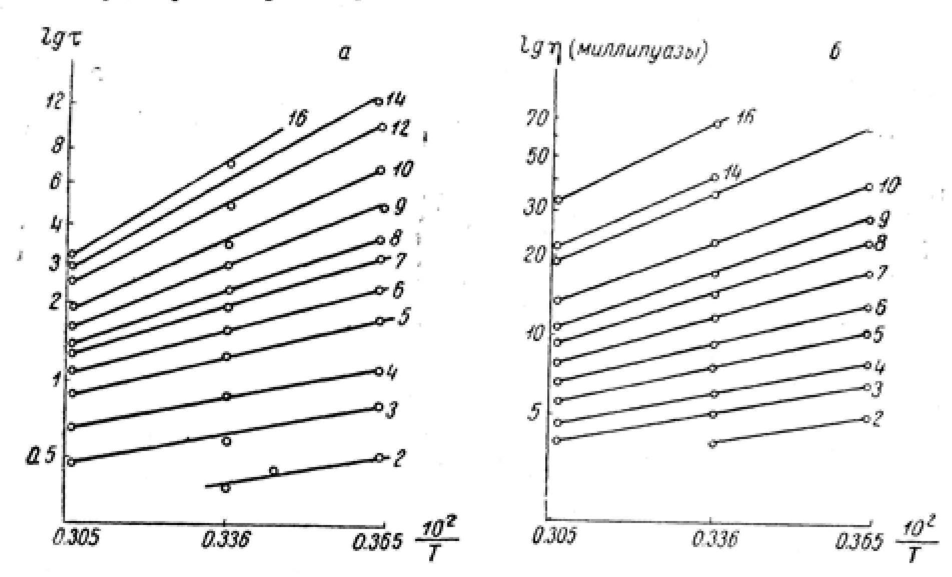


Рис. 188. Температурная зависимость логарифма времени релаксации $\lg \tau$ (*а*) **и логарифма вязкости** $\lg \eta$ (*б*) **для гомологического ряда нормальных бромзамещенных углеводородов. (По Хеннели, Хестону и Смиту** [183]**).**

Цифры на кривых отвечают количеству углеродных атомов в цепи соединения.

велика, в то время как растворенные в них ионы сохраняют ту же подвижность, что и в воде.

Подобным образом ведут себя и полимеризованные масла, содержащие раствор полимерных молекул в низкомолекулярных фракциях. На рис. 191 приведено сопоставление логарифмов вязкости и удельного сопротивления полимеризованного льняного масла. В этом случае также наблюдается прямолинейная зависимость между $\lg \rho$ и $\lg \eta$, однако η изменяется значительно быстрее, чем ρ.

Аналогичные результаты получаются и у неорганических, например силикатных, стекол, в которых атомы Si и O образуют более прочно скрепленную сетку ячеек, чем связанные с ними ионы металлов. Это было установлено опытами Евстропьева[61] для борных и силикатных стекол, некоторые данные которых изображены на рис. 192. Следующий рисунок (рис. 193) иллюстрирует характеристики для силикатных стекол $\lg\rho = f(\lg\eta)$, взятые из книги о стекле Литтльтона и Морея[133].

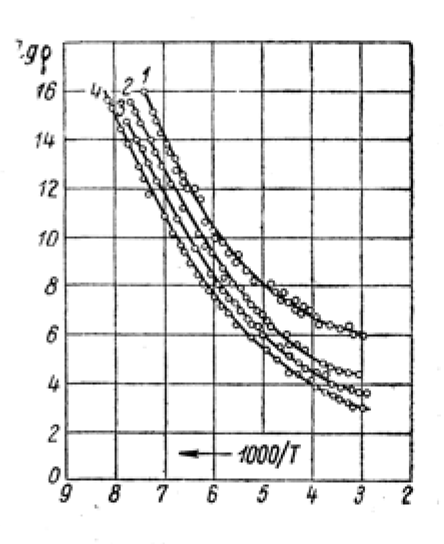


Рис. 189. Температурная зависимость удельного сопротивления растворов соляной кислоты в изоамиловом спирту. (По Кобеко, Кувшинскому, Вачаеву, Городецкой и Житникову[93]).

Кривые: 1 — чистый изоамиловый спирт; 2 — прибавлено 0.15% HCl; 3 — 1% HCl; 4 — 5% HCl.

Важной технической характеристикой вещества является также угол диэлектрических потерь, характеризующий количество энергии, расходуемой на нагревание диэлектрика. В идеальном конденсаторе, не обладающем диэлектрическими потерями, ток I опережает напряжение V на 90°. В случае же наличия рассеивания энергии, или диэлектрических потерь, угол φ между этими величинами отличается от прямого на некоторую величину δ (рис. 194).

В технике диэлектрические потери обычно характеризуются $\operatorname{tg}\delta$, который непосредственно определяется на опыте. Рассеиваемая в диэлектрике мощность выражается как

$$W = 0.24CV^2\omega\varepsilon \operatorname{tg}\delta, \tag{63}$$

где W — количество рассеиваемой энергии в ваттах;

V — напряжение;

ω — круговая частота переменного тока;

C — коэффициент, обусловленный формой электрического поля.

В случае плоского конденсатора $C = \frac{S}{4\pi d}$, где S — площадь электродов, а d — толщина диэлектрика.

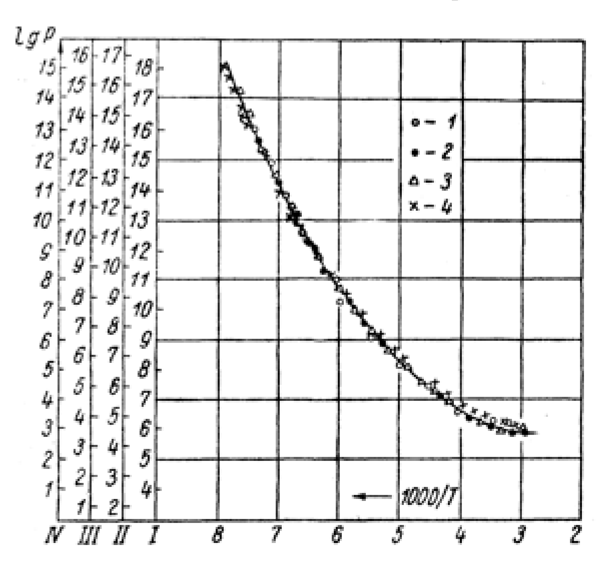


Рис. 190. Совмещение кривых $\lg \rho = f\frac{1}{T}$ для изоамилового спирта и растворов в нем соляной кислоты (по данным рис. 189).

$\operatorname{tg}\delta$ является безразмерной величиной. Значение его не зависит от формы электрического поля и он служит характеристикой самого материала.

Величина $\operatorname{tg}\delta$ имеет особенно важное значение при радиочастотах. В связи с большим значением ω рассеиваемая в диэлектрике энергия велика даже при малых $\operatorname{tg}\delta$. Это сильно ухудшает качество радиоаппаратуры, в частности приемной. В мощных коротковолновых радиоустановках, работающих при высоких напряжениях (V входит в квадрате) количество выделяющегося тепла даже при небольших зна-

чениях $\operatorname{tg}\delta$ порядка 0.01 так велико, что приводит к разрушению и расплавлению даже таких теплостойких материалов, как силикатные стекла и фарфор. Поэтому для современной радиотехники требуются диэлектрики, обладающие очень малым углом диэлектрических потерь (δ порядка 1 минуты или $\operatorname{tg}\delta \simeq 3\cdot 10^{-4}$). Вместе с тем изучение $\operatorname{tg}\delta$ представляет также большой научный интерес, так как максимум $\operatorname{tg}\delta_{\max.} = f(T)$ характеризует место перегиба $\varepsilon = f(T)$ (рис. 182 и 183), отвечая условию $\omega = \frac{1}{\tau}$.

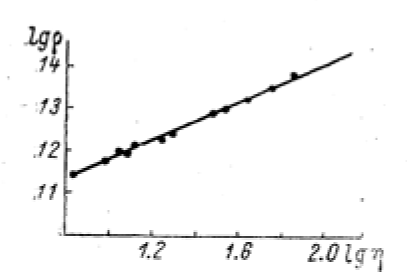


Рис. 191. Сравнение логарифмов удельного сопротивления и вязкости полимеризованного льняного масла. (По Лазареву[123]).

Зависимость отвечает условию $1.2 \lg\rho = \lg\eta$.

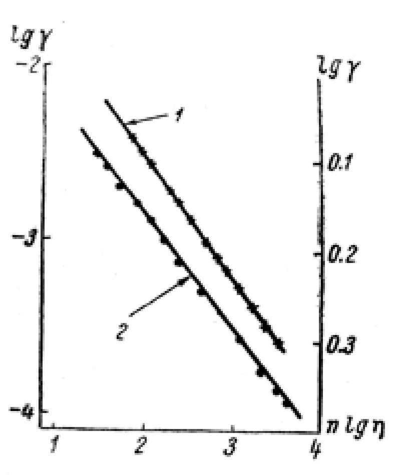


Рис. 192. Сравнение логарифмов электропроводности и вязкости силикатных стекол. (По Евстропьеву[61]).

Прямая 1 (правая ордината) отвечает уравнению $7.17\ \rho = \lg\eta$; прямая 2 (левая ордината) — $2.2 \lg\rho = \lg\eta$.

Измерение $\operatorname{tg}\delta$ производится одновременно с ε, но величина $\operatorname{tg}\delta$ является гораздо более чувствительной характеристикой изменения свойств вещества, чем ε. Так, например, при небольших значениях ε, характерных для слабо полярных диэлектриков, перегиб $\varepsilon = f(T)$ мало заметен, в то время как изменение $\operatorname{tg}\delta$ и положение $\operatorname{tg}\delta_{\max.}$ определяются с большой точностью. Значительным преимуществом характеристики $\operatorname{tg}\delta$ является также его независимость от размеров и формы образца.

Температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ глицерина и изобутилового спирта (рис. 182 и 183) обусловлены проявлением только дипольной поляризации. Продолжение приведенных кривых в более высокие температуры, расположенные за минимумом $\operatorname{tg}\delta$, приводит к примерно экспоненциальному росту $\operatorname{tg}\delta$, связанному с потерями за счет электропроводности. Таким

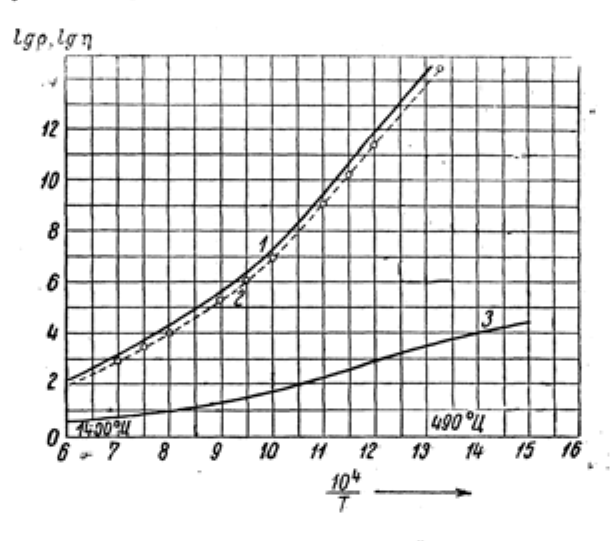


Рис. 193. Сравнение температурной зависимости логарифмов удельного сопротивления (кривая *1*) и вязкости (кривая *3*). Кривая *2* отвечает условию: $4 \lg \rho = \lg \eta$.

образом полное изменение $\operatorname{tg}\delta$ с температурой полярных жидкостей при измерении на одной частоте имеет вид кривой *1* (рис. 195).

В температурной области выше T_2 значение $\operatorname{tg}\delta$ обусловлено проводимостью и численно равно

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\omega C R}, \tag{64}$$

где ω — круговая частота переменного напряжения, равная $\omega = 2\pi\nu$;

C — электрическая емкость;

R — сопротивление образца.

В этом случае диэлектрик можно представить себе в виде емкости с параллельно включенным сопротивлением (рис. 196).

При увеличении частоты кривая смещается в более высокие температуры, как это показано на рис. 195, где $\nu_2 > \nu_1$. У неполярных жидкостей дипольные потери (т. е. область между T_1 и T_2) отсутствуют и наблюдаются только потери проводимости. Очищенные от примесей неполярные жидкости обладают высоким удельным сопротивлением и соответственно небольшим значением $\operatorname{tg}\delta$. При этом, благодаря чувствительности методики измерения, сравнительно незначительное загрязнение жидкости вызывает появление измеримых диэлектрических потерь.

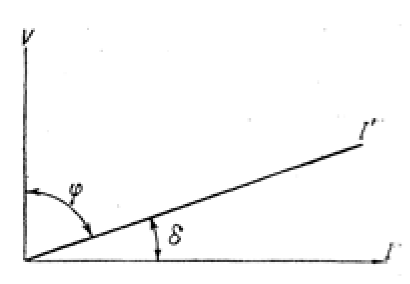


Рис. 194. Векторная диаграмма тока I и напряжения V.

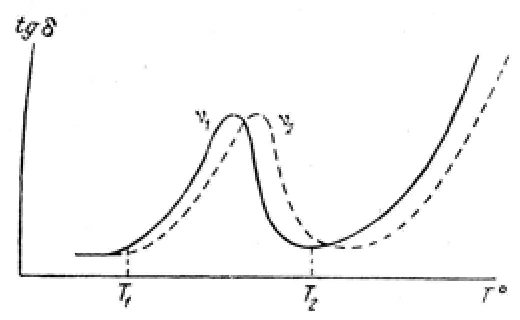


Рис. 195. Температурная зависимость $\operatorname{tg}\delta$, измеренная при разных частотах $\nu_2 > \nu_1$.

Однако при оценке степени очистки нельзя забывать, что даже наличие примесей меньше 0.001% отвечает содержанию их порядка $10^{-5} \cdot 10^{23} \simeq 10^{18}$ молекул на граммоль вещества.

Поэтому измерение температурной зависимости у некоторых, казалось бы хорошо очищенных, неполярных жидкостей показывает примерно экспоненциальный рост проводимости и $\operatorname{tg}\delta$ при нагревании. Охлаждение же их вызывает появление хотя бы небольшого максимума $\operatorname{tg}\delta$.*

На основании изложенного опытного материала можно было бы предположить, что в твердом состоянии должны существовать только потери проводимости, так как у кристаллов и стекол значение τ очень велико и диполи можно считать полностью закрепленными. Вместе с тем, учитывая большое удельное сопротивление твердых диэлектриков при обычных температурах, можно было бы ожидать отсутствия диэлектрических потерь в твердом состоянии. Однако дело обстоит не так. Наоборот, большинство твердых технических изоляторов обладает значительными диэлектрическими потерями ($\operatorname{tg}\delta \simeq 10^{-2}$), и количество твердых диэлектриков с углом потерь порядка 1—2 минуты ($\operatorname{tg}\delta = 3 - 6 \cdot 10^{-4}$) не так велико. К ним можно отнести стеклообразный кварц и ряд технических керамических изоляторов (алюминоксид, стеатит и некоторые другие), а также неполярные полимеры (полистирол, политен, тефлон и т. п.).

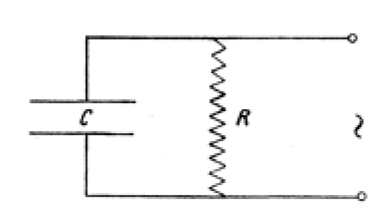


Рис. 196. Эквивалентная схема диэлектрика, обладающего потерями в виде емкости C, зашунтированной сопротивлением R.

Рассмотрение механизма диэлектрических потерь твердых тел следует начать с наиболее простого, удовлетворяющего теории случая ионных кристаллов.

---

* При измерении $\operatorname{tg}\delta$ на технических и радиочастотах это удается наблюдать только при переохлаждении, так как даже при $\nu = 10^7$ герц или $\tau = 10^{-7}$ сек максимум $\operatorname{tg}\delta$ должен наблюдаться при вязкости, равной примерно $\eta = E\tau = 10^4 \cdot 10^{-7} \simeq 10^3$ пуаз (см. стр. 273). Кристаллизация же обычно отвечает η порядка 0.01—0.1 пуаза.

Богородицкий и Малышев[11] показали, что $\operatorname{tg}\delta$ монокристаллов каменной соли и кварца, равно как и аморфного SiO_2, полностью обусловливается их проводимостью (рис. 197 и 198).

Можно думать, что аналогичные закономерности наблюдаются и у других ионных кристаллов и стекол с про-

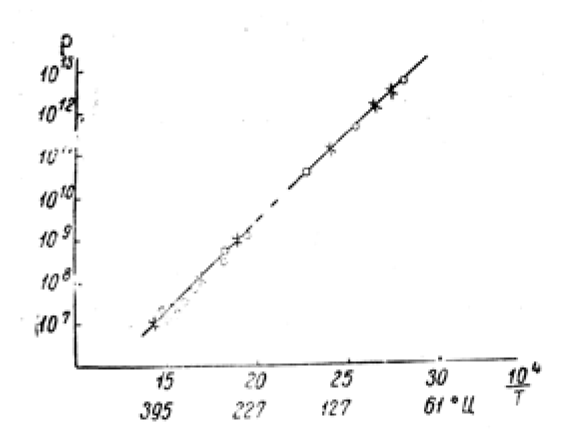


Рис. 197. Температурная зависимость удельного сопротивления ρ (кружки) и его значения (крестики), вычисленного по $\operatorname{tg}\delta$ согласно уравнению $\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{\omega CR}$ для каменной соли. (По Богородицкому и Малышеву[11]).

стой структурой. Однако же переход к ионному кристаллу с более сложным строением — слюде — приводит к значительным отклонениям от указанного соотношения (рис. 199).

Наиболее простым случаем диэлектрических потерь, не связанных с электропроводностью в твердых телах, являются потери, вызванные смещением диполей. Впервые это было обнаружено для льда. На рис. 200 изображено изменение ε льда с температурой при разных частотах. При этом обращает на себя внимание не только релаксационный характер

явления, отличающегося наличием перегибов кривых $\varepsilon = f(T)$ и их смещением в более высокие температуры при повышении частоты переменного напряжения, но и большое значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon \simeq 80$. Иными словами, при кристаллизации ε, измеренная при низких частотах, практически не изменяет своего значения, как это видно из рис. 200.

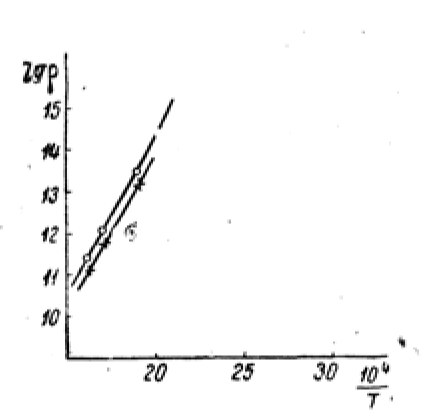


Рис. 198. Температурная зависимость логарифмов удельного сопротивления (кружки) и его значения (крестики), вычисленного по tg δ, для плавленого кварца. (По Богородицкому и Малышеву [11]).

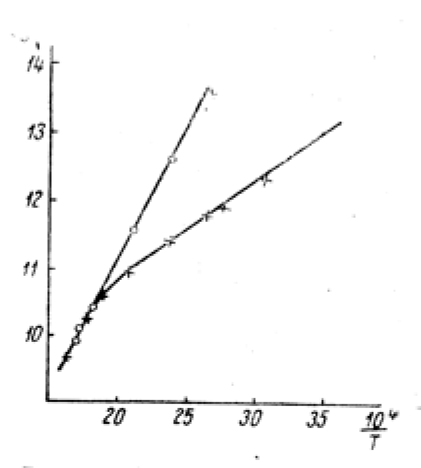


Рис. 199. Температурная зависимость логарифмов удельного сопротивления (кружки) и его значения (крестики), вычисленного по tg δ, для слюды. (По Богородицкому и Малышеву [11]).

Изучение температурной зависимости ε в жидком и кристаллическом состояниях позволило установить, что лед не является единичным примером такого рода.

Подобное исследование различных соединений обнаружило дипольную релаксационную поляризацию у ряда кристаллов, например различных галоидопроизводных, бензола, камфоры, неорганических кислот (HCl, HBr и т. п.) (рис. 201—204).

Работы Александрова, Кобеко и Кувшинского[2] показали, что подобное явление наблюдается также и у простых аморф-

ных тел, например в стеклообразной глюкозе и в сахаре (рис. 205 и 206).

Точной теории этого вопроса в настоящее время не имеется. Однако ряд экспериментальных факторов позволяет сделать некоторые обобщения и заключения.

Сравнение диэлектрических потерь сахара и глюкозы в аморфном и кристаллическом виде показало, что у данных

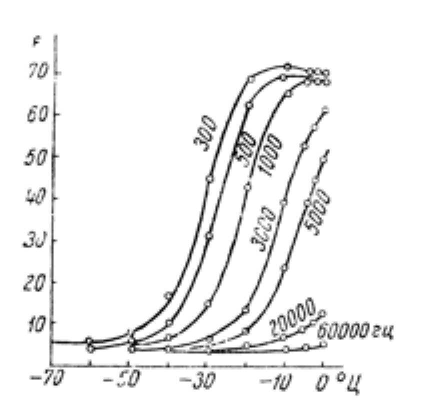


Рис. 200. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε льда [126].

На кривых помечены частоты переменного напряжения, при которых проводились измерения.

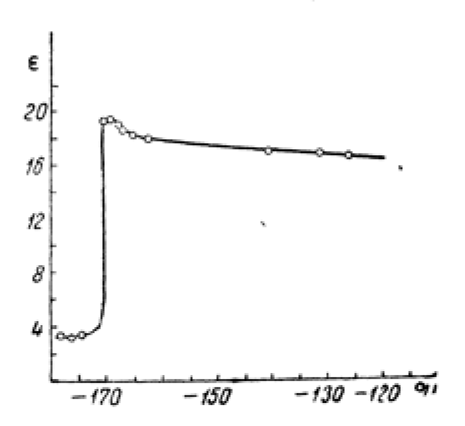


Рис. 201. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε кристаллической HCl. (По Курчатову и Щепкину [121]).

веществ при кристаллизации явления дипольной поляризации и связанные с ними релаксационные потери исчезают. В кристаллическом состоянии диэлектрические потери сахара и глюкозы полностью определяются проводимостью этих материалов. Таким образом путем кристаллизации или только одним изменением структуры вещества можно резко изменить как самый механизм [4], так и абсолютное значение диэлектрических потерь твердого тела. В связи с этим диэлектрические потери такого рода нами были названы структурными диэлектрическими потерями.

Как уже указывалось выше, строение кристалла отличается от стекла более компактной упаковкой молекул.

При классификации твердых тел, исходя из этого факта, следует связать возможность проявления дипольной поляризации в твердых телах с компактностью упаковки молекул. Например, впервые это явление было обнаружено у льда, плотность которого меньше, чем у воды. У галоидоводородных кислот большое значение ε наблюдается только в высокотемпературной (т. е. менее компактной) кристаллической модификации и резким скачком прекращается в точке перехода к низкотемпературной модификации (рис. 204), в которой ε определяется только электронной и атомной поляризацией. Исследуя инфракрасные спектры сахара, Никитин показал, что в аморфной модификации по сравнению с кристаллической имеются избыточные количества свободных гидроксилов, не образующих водородной связи.

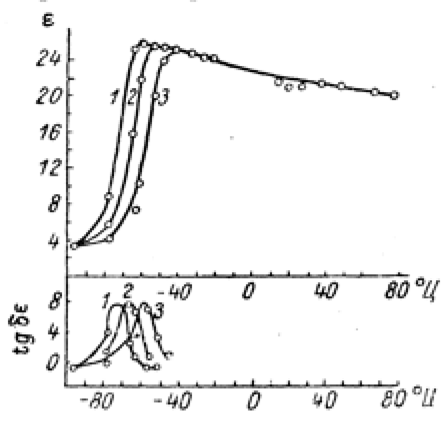


Рис. 202. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε и ее мнимой части tg δε кристаллической тринитро-*d*-*l*-камфоры[126].

Кривые: *1* — частота 10^3 пер/сек; *2* — 10^4 пер/сек; *3* — 10^5 пер/сек.

Сопоставление подобных результатов привело нас к следующим представлениям о механизме структурных диэлектрических потерь твердых тел.

При недостаточно плотной упаковке молекул твердого тела диполи могут иметь по крайней мере два положения равновесия. Тепловое движение вызывает непрерывный переброс диполей из одного устойчивого положения в другое. Вероятность такой переброски определяется соотношением между величиной энергетического барьера *u*, который необ-

ходимо преодолеть при таком переходе и RT. Действительно, вычисленные из температурно-частотной зависимости значения τ хорошо укладываются в зависимость типа $\lg\tau = A + \frac{B}{T}$ (рис. 207).

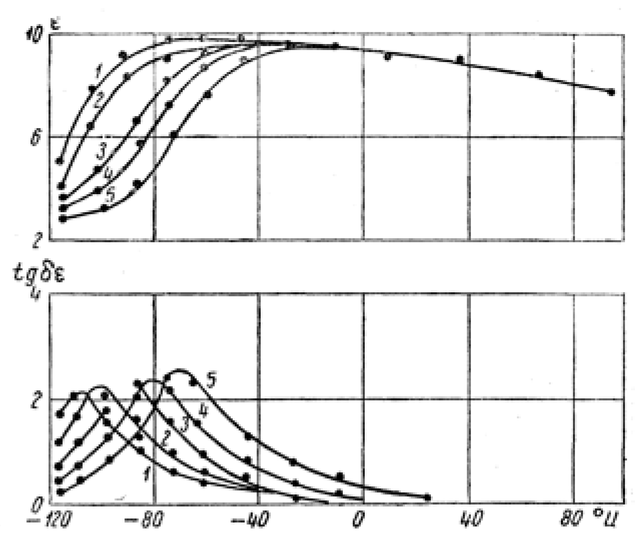


Рис. 203. Температурный ход диэлектрической постоянной ε и мнимой ее части $\varepsilon'' = \varepsilon \operatorname{tg}\delta$ для кристаллического 1,2,3,4-тетраметила-5,6-дихлорбензола, температура плавления которого 24° Ц. (По Уайту и Бишопу [183]).

Кривые: *1* — частота 10^3 пер/сек; *2* — $3 \cdot 10^3$ пер/сек; *3* — 10^4 пер/сек; *4* — $3 \cdot 10^4$ пер/сек; *5* — 10^5 пер/сек.

Следует отметить, что приведенные результаты отвечают сравнительно небольшим температурным интервалам. Кроме того, к последнему уравнению можно применить те же заключения, что и к $\lg\rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (стр. 266—275). Поэтому значения B нельзя просто сопоставлять с $B = \frac{u}{R}$, так же как и в случае электропроводности и вязкости (стр. 276). Приведенные соображения позволяют качественно объяснить природу дипольных диэлектрических потерь, наблюдающихся

у ряда кристаллов и простых стекол. Однако для данного класса веществ в настоящее время еще не имеется возможности предсказать, в каких именно случаях должны наблюдаться структурные потери.

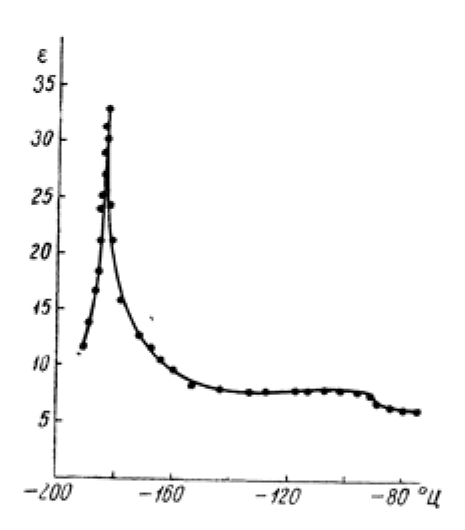


Рис. 204. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε кристаллической HBr при частоте $60 \cdot 10^3$ пер/сек. При температуре перехода в другую модификацию около —180° рост ε резко обрывается [126].

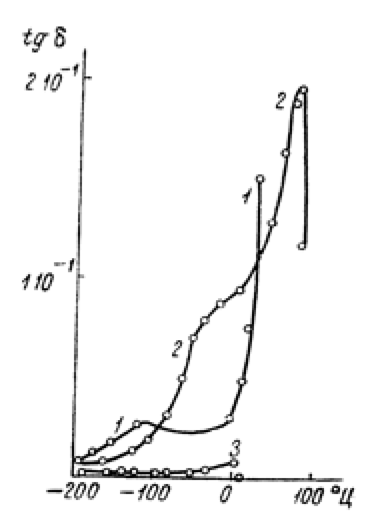


Рис. 205. Температурная зависимость диэлектрических потерь аморфной и кристаллической глюкозы. (По Александрову, Кобеко, Кувшинскому [2]).

Кривые: *1* — $\text{tg}\,\delta = f(T)$ аморфной глюкозы при частоте 50 пер/сек; *2* — то же, при $1.7 \cdot 10^6$ пер/сек; перегиб отвечает $\text{tg}\,\delta_{max.}$ в твердом состоянии, который экранируется $\text{tg}\,\delta_{max.}$, соответствующему интервалу размягчения ($T_g \simeq +5°$ Ц); *3* — $\text{tg}\,\delta$ кристаллической глюкозы; подъем обусловлен потерями проводимости

В этом отношении наиболее простой случай представляют собой полимеры, а именно: у неполярных высокомолекулярных веществ наблюдаются только потери проводимости.

На рис. 208 изображена температурная зависимость $\text{tg}\,\delta$ полиизобутилена. Как видно из графика, диэлектрические потери не только малы ($\text{tg}\,\delta \simeq 10^{-4}$), но и не меняются в большом температурном интервале.

Аналогичная картина наблюдается и у других неполярных полимеров, политена, эскапона, тефлона, полистирола и т. п. Диэлектрические потери этих веществ очень малы ($\text{tg}\,\delta \simeq 3 \div 5 \cdot 10^{-4}$) и обусловлены, видимо, неизбежным наличием полярных примесей. Действительно, на температурной зависимости $\text{tg}\,\delta$ полистирола даже в случае синтеза его из химически чистых реактивов наблюдается небольшой максимум при высоких температурах.

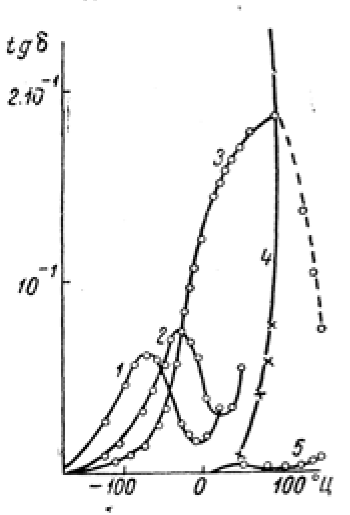


Рис. 206. Температурная зависимость $\text{tg}\,\delta = f(T)$ диэлектрических потерь аморфного и кристаллического сахара. (По Александрову, Кобеко и Кувшинскому [2]).

Кривые: *1* — аморфная модификация при частоте 50 пер/сек; *2* — то же, при 10^4 пер/сек.; *3* — то же, при $1.7 \cdot 10^6$ пер/сек; большое значение $\text{tg}\,\delta_{max.}$ связано с проявлением потерь проводимости; *4* — кристаллическая модификация при частоте 50 пер/сек; подъем кривой обусловлен потерями проводимости; *5* — то же, при $1.7 \cdot 10^6$ пер/сек.

Совершенно иначе обстоит дело у полярных полимеров. На рис. 209 изображена температурная зависимость $\text{tg}\,\delta$ поливинилацетата, в состав молекулы которого входит полярный радикал O=C—O. Как видно из хода кривых, в поливинилацетате наблюдаются два максимума $\text{tg}\,\delta$. В обоих случаях механизм потерь является релаксационным, так как переход от низких частот к высоким смещает оба максимума в сторону более высоких температур. Наличие двух максимумов $\text{tg}\,\delta$ наблюдается и у ряда других полярных полимеров, например у полиметилвинилкетона (рис. 210).

Механизм высокотемпературного максимума понятен. Он расположен в температурной области, отвечающей высокоэластическому состоянию, в которой полимер похож на эластичную резину. В этой области температур полимерные цепочки очень подвижны, они непрерывно перестраивают свое взаимное расположение, так как время релаксации τ макро-

цепей мало. Поэтому понятно, что электрическое поле вызывает смещение полярных групп, причем максимум „$\operatorname{tg}\delta$ отвечает условию примерного равенства $\omega = \frac{1}{\tau}$, где ω — ча-

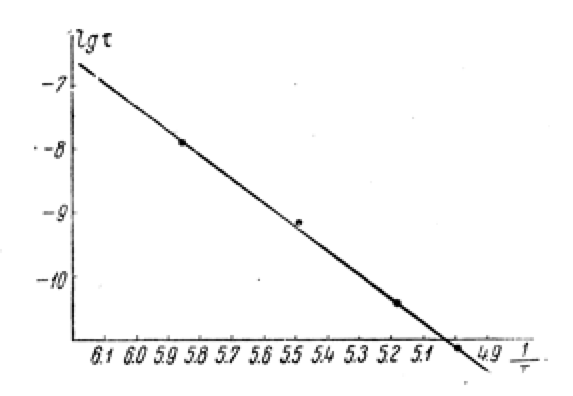


Рис. 207. Зависимость логарифма времени релаксации $\lg\tau$ от обратной абсолютной температуры кристаллического 1, 2, 3, 4-тетраметил-5,6-дихлорбензола. (По данным рис. 203).

стота переменного поля, τ — время релаксации полимерных цепочек. Действительно, Пономарев и Михайлов показали, что механические и диэлектрические потери полярных полимеров имеют одну и ту же температурную зависимость (рис. 211).*

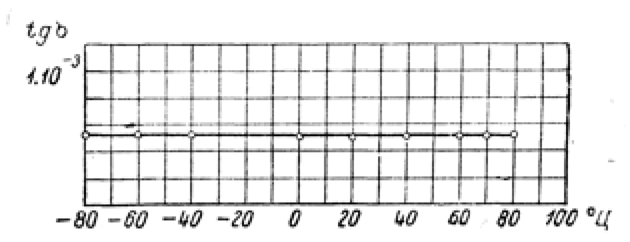


Рис. 208. Температурная зависимость $\operatorname{tg}\delta$ полиизобутилена при частоте 10^6 пер/сек. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [105]).

* Механические свойства полимеров изучались Михайловым и Пономаревым методом резонансных колебаний, т. е. при малых деформациях. Исследование этого же явления при больших деформациях методом

Поэтому в области высокоэластической деформации у всех без исключения полярных полимеров наблюдаются диэлектрическая поляризация и связанные с ней релаксационные диэлектрические потери, причем совершенно безразлично происхождение диполей, т. е. входят ли они в состав самой молекулы полимера или присутствуют в нем в результате

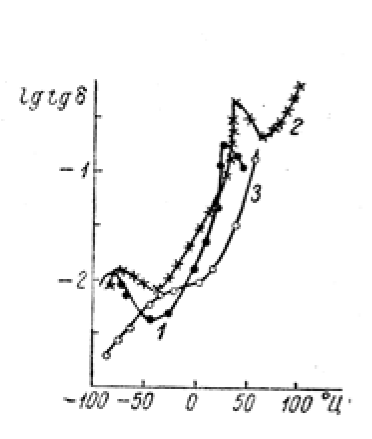


Рис. 209. Температурная зависимость tg δ поливинилацетата. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [105]).

Кривые: *1* — при частоте — 50 пер/сек; *2* — при 1000 пер/сек; *3* — при 10^6 пер/сек.

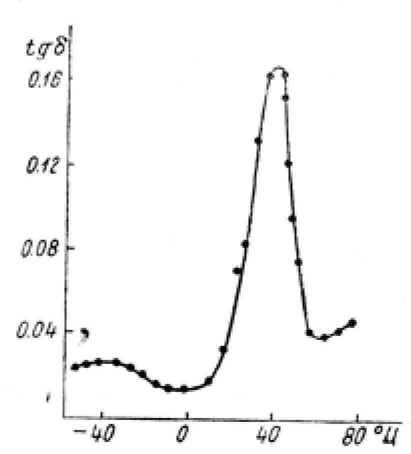


Рис. 210. Температурная зависимость tg δ полиметилвинилкетона при частоте 1000 пер/сек. (По Вотинову, Кобеко и Михайлову [30]).

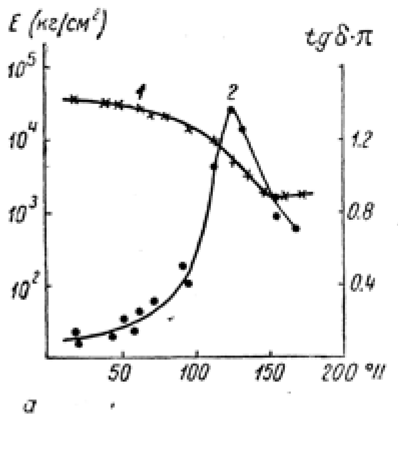
введения полярных пластификаторов, сополимеризации с полярными мономерами и т. д.

Такая простая картина температурной зависимости tg δ, как у поливинилацетата, часто искажается рядом посторонних явлений. На рис. 212 приведен температурный ход tg δ поливинилхлорида. Этот полимер обладает сравнительно

Александрова—Лазуркина связано с появлением ряда осложняющихся эффектов. Это в свою очередь сказывается на разнице в температурной зависимости скорости установления механической деформации и диэлектрической поляризации, как это и было установлено Александровым и Лазуркиным.

21*

большой проводимостью. Высокотемпературный максимум $\mathrm{tg}\,\delta$ поливинилхлорида сильно затушеван потерями



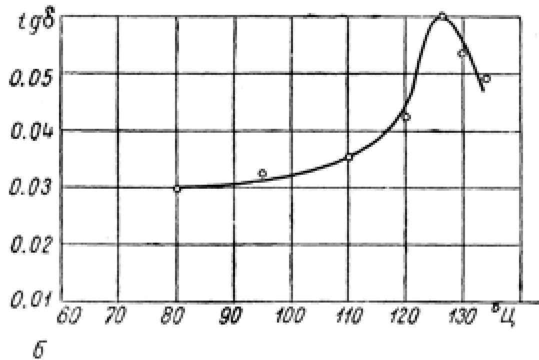


Рис. 211. *а* — температурная зависимость модуля упругости E (кривая *1*) и декремента затухания механических колебаний $\mathrm{tg}\,\delta\cdot\pi$ (кривая *2*) эбонита при частоте 1000 пер/сек, *б* — температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta$ эбонита при той же частоте переменного напряжения. (По измерениям Пономарева [162] и Михайлова).

проводимости, которые у него велики в высокоэластической области, и эти потери проявляются только в виде небольшого перегиба на кривой $\mathrm{tg}\,\delta = f(T)$.

Наконец оба максимума могут совпадать или взаимно перекрываться. Подобный случай наложения обоих максимумов друг на друга наблюдается у метилметакрилата (рис. 213).

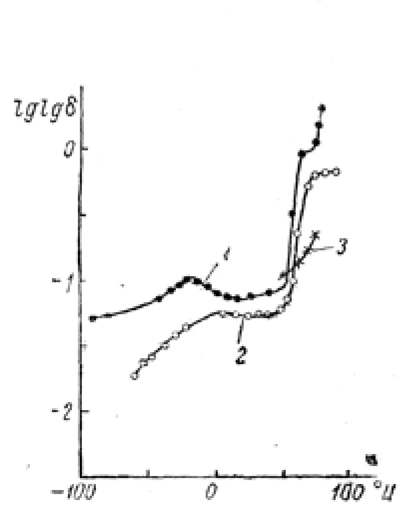


Рис. 212. Температурная зависимость tg δ поливинилхлорида. (По Вотинову, Кобеко и Михайлову [30]).

Кривые: 1 — при частоте 50 пер/сек; 2 — при 1000 пер/сек; 3 — при 10^6 пер/сек. Высокотемпературный максимум tg δ затушеван потерями проводимости и еле обозначается.

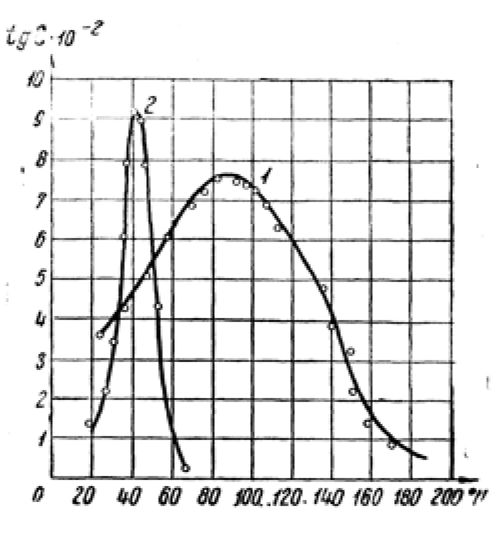


Рис. 213. Температурная зависимость tg δ полиметилметакрилата (кривая 1) и полиметилакрилата (кривая 2) при частоте 1000 пер/сек. (По Кобеко и Кумшацкой [99]).

Как видно из рисунка, в этом случае имеется один сильно размытый максимум tg δ. Для сравнения рядом приведен высокотемпературный максимум полиметилакрилата.

Снимая температурно-частотную зависимость tg δ можно определить $\tau = f(T)$.

Из подобных графиков видно, что в области проявления низкотемпературного максимума время релаксации полимерных цепей велико, так что сами цепи следует рассматривать как жесткие образования. Вместе с тем низкотемпературный максимум tg δ наблюдается при той же частоте пере-

менного напряжения, что и высокотемпературный. Следовательно, в основе появления каждого из максимумов $\operatorname{tg}\delta$ должны лежать разные причины, аналогично тому, как это происходит в случае релаксационных потерь в жидком и твердом состояниях, например у воды и у льда. Поэтому мы тоже связали наличие низкотемпературного максимума с некомпактностью упаковки молекул в полимерах, обусловленной свернутостью и перепутанностью макроцепей. В полимере диполи могут находиться по крайней мере в двух положениях равновесия, что приводит, как это было рассмотрено выше, к появлению релаксационных потерь. (Максимум смещается по температуре при изменении частоты).

В этой температурной области полимер является твердым и хрупким.

Исходя из предпосылок о некомпактности строения всех высокомолекулярных соединений, можно было бы считать, что у всех полярных полимеров должно происходить смещение диполей. Это в свою очередь приводит к повышенному значению их $\operatorname{tg}\delta$ не только в высокоэластическом, но и в твердом состоянии. Действительно, все пластмассы можно разделить на два резко отличных класса. К одному из них относятся неполярные полимеры, у которых $\operatorname{tg}\delta$ порядка $3 \cdot 10^{-4}$, ко второму — полярные полимеры, диэлектрические потери которых примерно в 100 раз больше ($\operatorname{tg}\delta \simeq 10^{-2}$). Иллюстрацией этого служит табл. 17.

Как видно из данных табл. 17, наличие дипольных радикалов всегда приводит к повышенному значению диэлектрических потерь независимо от происхождения диполя (химическая связь, пластификация и т. п.). Изучение диэлектрических свойств совместных полимеров полярных веществ с неполярными показало, что значение $\operatorname{tg}\delta$ определяется концентрацией диполей.

Таким образом диэлектрические свойства высокомолекулярных соединений тесно связаны с их химическими сторонами. Поэтому, зная химическую формулу, можно предсказать свойства полимера.

Таблица 17

Вещество (твердые полимеры, пластмассы)	Строение мономерного звена	Диполь	Частота 10^9 пер.; температура 20° Ц
1	2	3	4
Полистирол	$(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$	Нет	$3\cdot10^{-4}$
Политен	$-CH_2-CH_2-)_n$	"	$3\cdot10^{-4}$
Эскапон (продукт глубокой полимеризации каучука)	$\left(\begin{matrix}-CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \vert \quad\ \vert \\ -CH_2-CH-CH-CH_2-\end{matrix}\right)_n$	"	$6\cdot10^{-4}$
Тефлон	$(-CF_2-CF_2-)_n$	"	$3\cdot10^{-4}$
Винилнафталин	$(-CH_2-CH(C_{10}H_8)-)_n$	"	$3\cdot10^{-4}$
Совместный полимер стирола с винилнафталином	$(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n-(-CH_2-CH(C_{10}H_8)-)_m$	"	$3\cdot10^{-4}$
Совместный полимер стирола с фенилбутадиеном	$(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n-(CH(C_6H_5)-CH=CH-CH_2-)_m$	"	$3\cdot10^{-4}$
Полистирол, пластифицированный нафталином	$(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n+(C_{10}H_8)_m$	"	$3\cdot10^{-4}$
Поливинилацетат	$(-CH_2CH(O-C(=O)-CH_3)-)_n$	$O-C(=O)-CH_3$	$3\cdot10^{-2}$
Поливинилхлорид	$(-CH_2-CH(Cl)-)_n$	Cl	$2\cdot10^{-2}$
Полиметилметакрилат (плексиглас); то же значение имеют и его гомологи	$(-CH_2-C(CH_3)(C(=O)-O-CH_3)-)_n$	$O=C-OCH_3$	$2\cdot10^{-2}$

Таблица 17 *(продолжение)*

Вещество (твердые полимеры, пластмассы)	Строение мономерного звена	Диполь	Частота 10^6 пер.; температура 20° Ц
1	2	3	4
Эфиры целлюлозы		O; O=C—O	$1 \cdot 10^{-2}$
Ганфталь	$\left(C_{10}H_2 \begin{matrix} COOCH_2 \\ \vert \\ COOCH \\ \vert \\ CH_2OH \end{matrix} \right)_n$	O=C—O; OH	$3 \cdot 10^{-2}$
Эбонит	$\left(\begin{matrix} -CH_2-CH-CH-CH_2- \\ \vert \quad\quad \vert \\ S \quad\quad S \\ \vert \quad\quad \vert \\ -CH_2-CH-CH-CH_2- \end{matrix} \right)$	S	10^{-2}
Поливинилкарбазол	$(\ldots N \ldots)_n$	N	10^{-3}
Фенол и креозолформальдегидные смолы с бакелитом		O; OH	10^{-3}
Анилинформальдегидная смола		NH_2	$3 \cdot 10^{-3}$
Совместный полимер стирола с 20% метилметакрилата	$\left(\begin{matrix} -CH_2-CH- \\ C_6H_5 \end{matrix} \right)_n - \left(\begin{matrix} CH_3- \\ \vert \\ -CH_2-C- \\ O=C-O-CH_3 \end{matrix} \right)_m$	$O=C-O-CH_3$	10^{-2}
Полистирол, пластифицированный дибутилфталатом	$\left(\begin{matrix} -CH_2-CH- \\ C_6H_5 \end{matrix} \right)_n + C_6H_4 \begin{matrix} COOC_4H_9 \\ COOC_4H_9 \end{matrix}$	O=C—O	$2 \cdot 10^{-2}$
Полистирол, пластифицированный трикрезилфосфатом		PO_4	$2 \cdot 10^{-2}$

Следует отметить, что смещение диполей в твердых полимерах, сказывающееся на увеличении tg δ, не всегда сопровождается проявлением резко выраженного $tg\,\delta_{max}$. В некоторых случаях это маскируется слиянием низко- и высокотемпературных максимумов, как это имеет место у метилметакрилата, или проводимостью (поливинилхлорид).

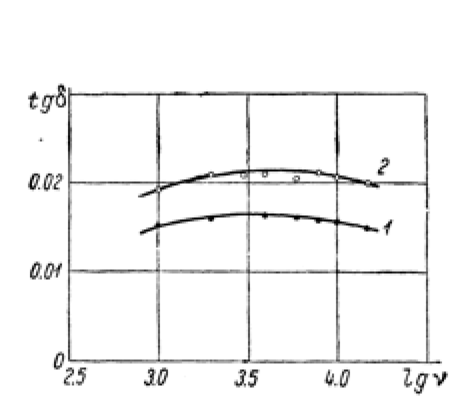


Рис. 214. Зависимость tg δ от частоты переменного напряжения для ориентированной и неориентированной резины. (По Михайлову).

Кривые: 1 — ориентир, $t = -13.1°$ Ц; 2 — неориентир, $t = -12.4°$ Ц. По оси абсцисс отложен логарифм числа периодов в секунду.

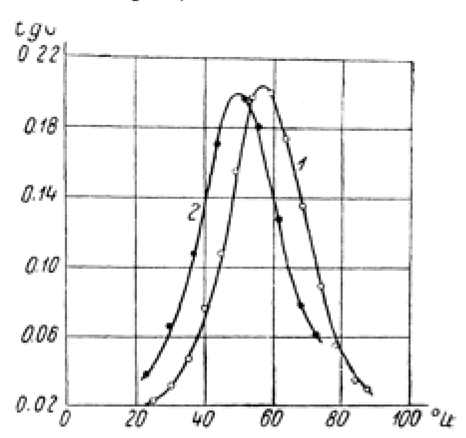


Рис. 215. Температурная зависимость tg δ для ориентированного (кривая 1) и неориентированного (кривая 2) полиметилвинилкетонов. (По Михайлову).

Так же как и у простых аморфных тел, кристаллизация вызывает снижение диэлектрических потерь. Из хода кривых рис. 214 видно, что ориентация снижает величину потерь. Сравнивая значения tg δ с данными по степени кристаллизации при одном и том же растяжении резины, Михайлов показал, что уменьшение tg δ прямо пропорционально проценту кристаллизации и может служить мерилом этого процесса.

В случае некристаллизующихся полимеров ориентация не сказывается на диэлектрических потерях и вызывает только

увеличение времени релаксации (рис. 215) и перемещение $tg\,\delta_{max.}$ к более высоким температурам.

Развитые представления о смещении диполей в твердых полимерах хорошо согласуются с теорией Журкова, согласно которой при затвердевании связывается только часть (примерно 20%) всех активных центров (в данном случае диполей), остальные же остаются свободными. Именно эти диполи могут смещаться и вызывают наличие релаксационных потерь в твердых полимерах. Большое значение $tg\,\delta$ в высокоэластической области по сравнению с низкотемпературной обусловлено тем, что в первом случае смещение диполя связано с релаксацией участков цепей. Во втором же случае смещение диполя происходит без участия замороженных макроцепей.

Хорошим подтверждением теории Журкова служат результаты нашего с Кумшацкой[90] исследования диэлектрических свойств гомологического ряда эфиров метакриловой кислоты, начиная от метилметакрилата и кончая эфиром децилового спирта. Температурная зависимость этих веществ была исследована в очень большом диапазоне частот.

На рис. 216 изображена температурная зависимость $tg\,\delta$ полигексилметакрилата, измеренная при разных частотах.

Аналогичные температурно-частотные зависимости $tg\,\delta$ получаются и для других членов гомологического ряда. При этом вся серия кривых по мере перехода к более высоким членам ряда, т. е. по мере уменьшения концентрации полярных радикалов, смещается в область более низких температур (рис. 217).

Как видно из рис. 217, кривая $\lg\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$ расположена тем левее, чем больше углеводородных радикалов содержится в молекуле мономера, т. е. чем меньше концентрация полярных радикалов.

На рис. 218 изображена зависимость положения максимума $tg\,\delta$ (по температурной шкале) от числа групп CH_2 в молекуле мономера.

В случае изомеров кривые $\lg \tau = f(T)$ расположены правее, чем у нормальных соединений, т. е. теплостойкость изомеров выше, чем у нормальных членов гомологического ряда. Иллюстрацией служат рис. 219 и 220. Измерения показали, что электрические моменты нормальных и изомерных полимеров одинаковы. Поэтому причину смещения положения T_g нельзя приписать разнице в полярных свойствах

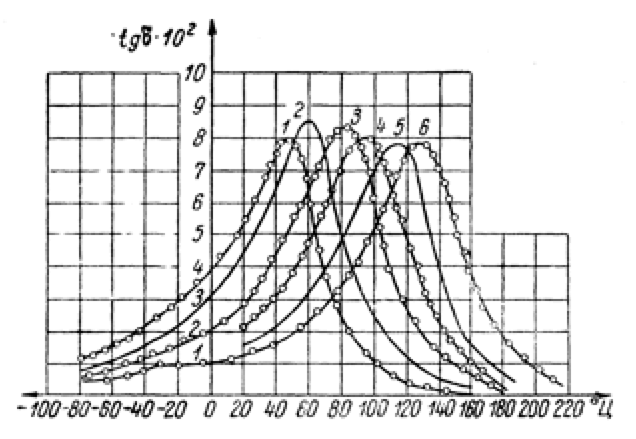


Рис. 216. Температурная зависимость tg δ полигексилметилметакрилата при разных частотах переменного напряжения. (По Кобеко и Кумшацкой [99]).

Кривые: *1* — $\nu = 10^3$ гц; *2* — $\nu = 10^4$ гц; *3* — $\nu = 7.10^4$ гц; *4* — $\nu = 2.2 \cdot 10^5$ гц; *5* — $\nu = 1.10^6$ гц; *6* — $\nu = 3.5 \cdot 10^6$ гц.

обоих типов соединений. Повышенное значение T_g у изомеров, видимо, обусловлено стерическими факторами, связанными с различной пространственной ориентировкой спиртовых остатков у нормальных и изомерных полиэфиров. Совершенно так же, как и в случае бензольных колец, разветвление группы изомеров взаимодействует по плоскостям, в которых расположены составляющие их радикалы. Для бензола это доказано рентгенографически, подтверждением чему служат также расчеты энергии взаимодействия между этими радикалами по плоскости кольца и по ребру [20] (см. также стр. 116).

Проведенные опыты позволяют связать строение полимеров не только с электрическими свойствами, но и с их теплостойкостью. При применении полимеров для механических конструкций безразлично, каким образом увеличена теплостойкость вещества: введением ли полярного радикала или изменением стерических условий. Для изоляционных же

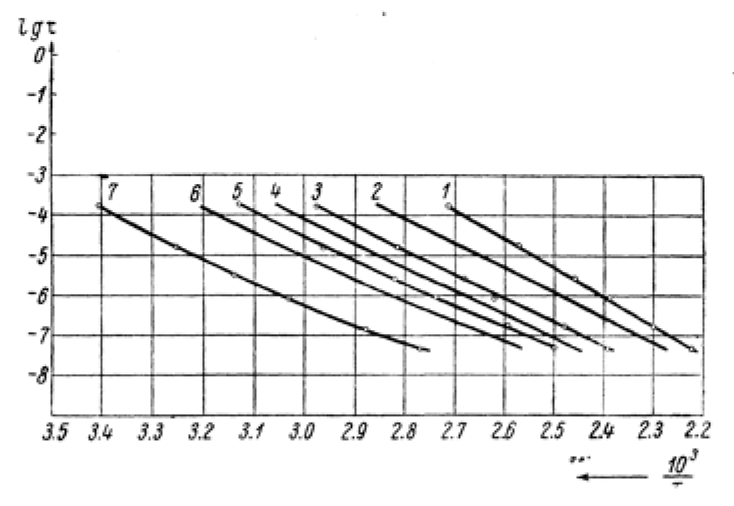


Рис. 217. Зависимость lg τ от обратной абсолютной температуры для гомологического ряда полиэфиров метакриловой кислоты. (По Кобеко и Кумшацкой[99]).

Цифры, стоящие у кривых, обозначают число групп CH_2 в спиртовом остатке эфира.

материалов, особенно для высокочастотных изоляторов, требуется повышение теплостойкости без увеличения диэлектрических потерь. Поэтому как уже говорилось выше, совершенно недопустимо введение полярных групп.

Таким образом в данном случае повышение теплостойкости выгодно производить путем применения изомеров, равно как и введением в молекулу кольчатых радикалов. Это повышает как T_g, так и температуру плавления образующихся в полимере кристаллитов без ухудшения их электрических свойств.

Повышение температуры размягчения вызывается также боковыми радикалами и ответвлениями по тем же стерическим причинам, что и при изомерии. Примером могут служить полиэфиры метакриловой кислоты, обладающие большей теплостойкостью по сравнению с соответствующими полиэфирами акриловой кислоты. Точно так же T_g полиметилстирола выше, чем T_g полистирола. В данных случаях

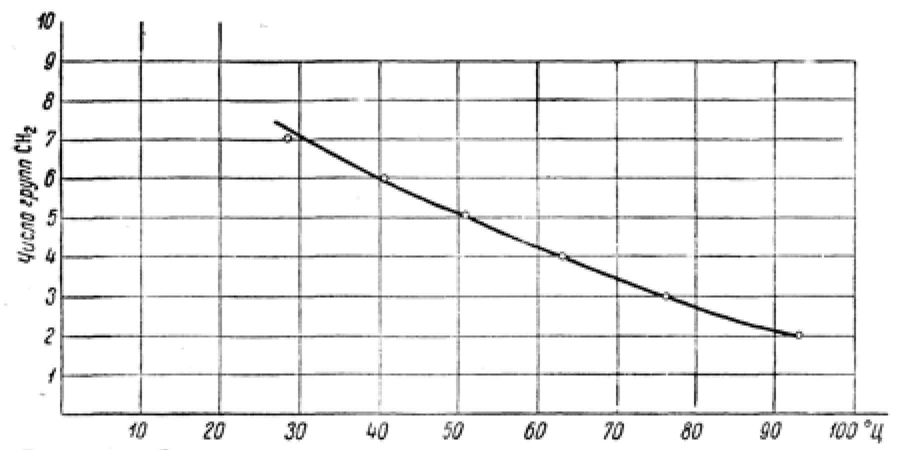


Рис. 218. Зависимость положения максимума tg δ (измеренного при 1000 гц) от числа CH_2-групп в боковой цепи мономерной единицы полиэфиров метакриловой кислоты. (По Кобеко и Кушмацкой [99]).

боковая метильная группа образует единый узел совместно с рядом расположенным радикалом.

Приведенные закономерности ясно свидетельствуют о том, что у высокомолекулярных веществ можно установить тесную связь между химическим строением и их физическими свойствами, в частности между электрическими характеристиками и теплостойкостью.

Для более глубокого понимания механизма смещения диполей в твердых телах важно определение их электрических моментов в твердом состоянии. Для данной цели мы воспользовались методом разбавленных растворов Дебая и попытались распространить его на твердые тела. В этом отношении большими преимуществами обладают полимеры.

Действительно, из-за ограничений, налагаемых условиями образования кристаллической решетки, нельзя получить смешанных кристаллов полярных и неполярных веществ. Глюкоза и сахар не образуют совместных стекол с неполярными компонентами. В случае же высокомолекулярных соединений легко получить совместные полимеры неполярных и поляр-

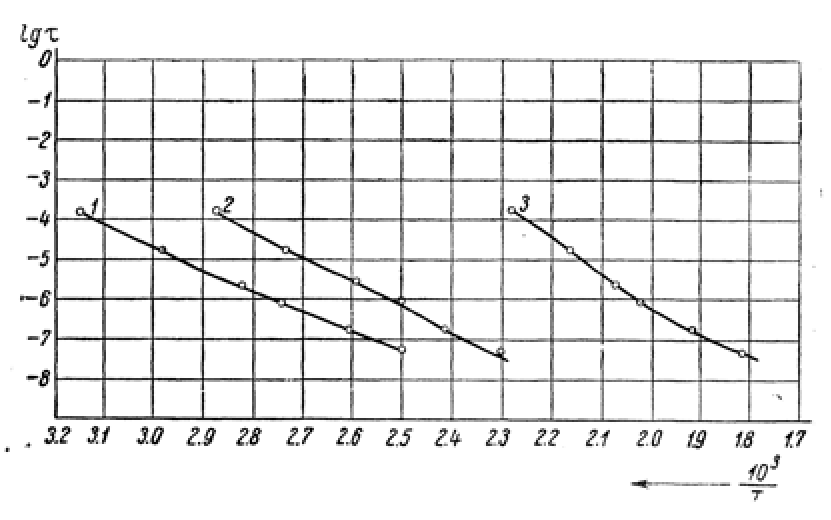


Рис. 219. Температурная зависимость логарифма времени релаксации lg τ нормального полигексилметакрилата (кривая *1*), полиизогексилметакрилата (кривая *2*) и полициклогексилметакрилата (кривая *3*). (По Кобеко и Кумшацкой [90]).

ных веществ. При этом образуются полимерные цепочки, в которых отдельные компоненты соединены друг с другом химическими силами. Их взаимное расположение определяется статистической вероятностью, вследствие чего оно так же равномерно, как и в случае растворов.

Сущность метода полярных растворов Дебая заключается в том, что при растворении дипольных молекул в соответствующем неполярном растворителе ослабляется дипольное взаимодействие. Для полярных растворов молярная поляри-

зация в переменном электрическом поле выражается следующим уравнением:

$$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{9}\ \frac{(M_1C_1+M_2C_2)}{\rho}=\frac{4}{3}\pi N\left(\alpha+\frac{\mu^2}{RT}\ \frac{1}{1+i\,\omega\tau}\right), \quad (65)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость;

M_1 и M_2 — молекулярные веса неполярного и полярного компонентов;

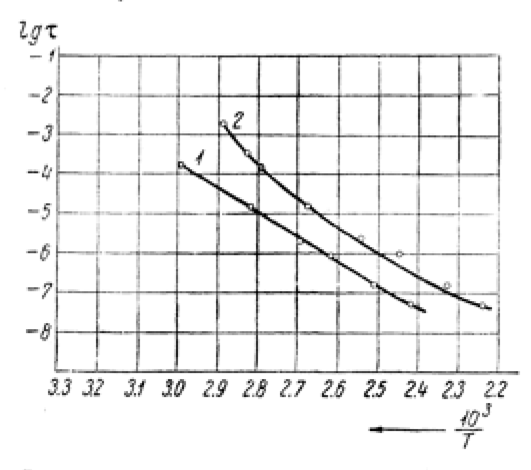


Рис. 220. Температурная зависимость логарифма времени релаксации lg τ нормального полибутилметакрилата (кривая *1*) и полиизобутилметакрилата (кривая *2*). (По Кобеко и Кумшацкой [99]).

C_1 и C_2 — соответственно их молярные концентрации;

N — число Авогадро;

ρ — плотность;

α — электронная поляризуемость;

μ — дипольный момент;

R — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

ω — круговая частота;

τ — время релаксации.

Благодаря большой подвижности молекул жидкости τ мало, а следовательно фазовый множитель $1+i\,\omega\tau$ близок к единице.

Действительно, время релаксации τ дипольной молекулы подвижной полярной жидкости имеет значение порядка 10^{-10} сек, и, если измерения производятся при не очень высоких частотах, например до 10^8 гц, множитель $\omega\tau \ll 1$. Это условие выполняется и для растворов полярных полимеров в неполярных жидкостях.

Из температурно-частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь полярных полимеров было выяснено, что в области проявления высокой эластичности τ тоже очень мало, т. е. указанное условие может быть выполнено.

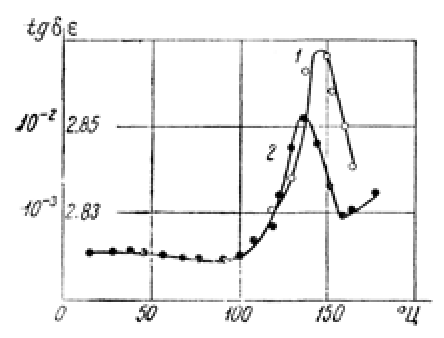


Рис. 221. Температурная зависимость ε (кривая 2) и $\mathrm{tg}\,\delta$ (кривая 1) совместного полимера метилметакрилата со стиролом. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [104]).

В качестве объектов исследования нами были взяты совместные полимеры стирола (неполярный компонент) с метилвинилкетоном и метилметакрилатом (полярные компоненты). Концентрация полярного компонента в обоих случаях равна 10% по весу. Подобные совместные полимеры представляют собой прозрачные однородные органические стекла.

На рис. 221 и 222 изображена температурная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь совместных полимеров метилметакрилата и метилвинилкетона со стиролом. Как видно из хода кривых, в данном случае имеется полная аналогия с явлениями, наблюдаемыми у полярных жидкостей, только в случае полимеров уменьшение времени релаксации вызвано проявлением высокой эластичности.

Для определения интервала температур, в котором соблюдается условие $\omega\tau \ll 1$, была снята температурная зависимость $\mathrm{tg}\,\delta$ сополимера метилвинилкетона со стиролом при

разных частотах. При температуре максимума $\operatorname{tg}\delta$ выполняется условие $\omega\tau = 1$. Это позволяет определить температурную зависимость времени релаксации τ. Подобный график построен для поливенилметилкетона (рис. 223) в виде $\lg\tau = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Из рисунка видно, что при $t = 150°$ Ц $\tau = 10^{-4}$ сек. и, следовательно, $\omega\tau = 0.05$, а при $176°$ Ц $\tau = 2 \cdot 10^{-7}$ сек. и $\omega\tau = 0.001$.

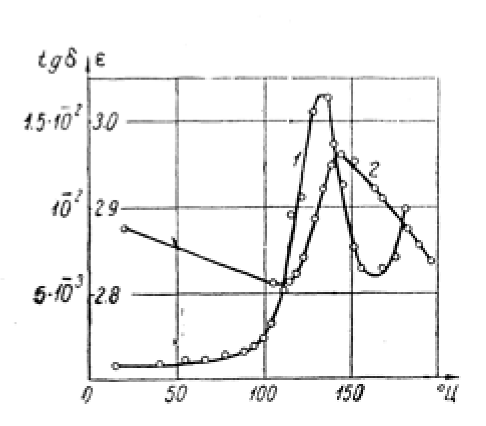


Рис. 222. Температурная зависимость ε (кривая *2*) и $\varepsilon \operatorname{tg}\delta$ (кривая *1*) совместного полимера метилвинилкетона со стиролом. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [104]).

Рис. 223. Температурная зависимость логарифма времени релаксации $\lg\tau$ совместного полимера метилвинилкетона со стиролом. (По Кобеко, Михайлову и Новикову [104]).

Таким образом для данного интервала температур можно пренебречь величиной $\omega\tau$, которая очень мала в сравнении с 1. Аналогичные результаты в том же температурном интервале были получены и для совместного полимера метилметакрилата со стиролом. В связи с этим вычисление дипольных моментов производилось по уравнению (65), что отвечает правой части ветви $\varepsilon = f(T)$, в которой ε уменьшается при нагревании. Результаты расчета молярной поляризации

$P_\varepsilon = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представлены на рис. 224 и 225 соответственно для сополимеров стирола с метилметакрилатом и метилвинилкетоном в $10^0/_0$-й концентрации. Как видно из рис. 224 и 225, в данном случае, так же как и для полярных растворов, выполняется линейная зависимость для P_ε вида

$$P_\varepsilon = \alpha + \beta x,$$

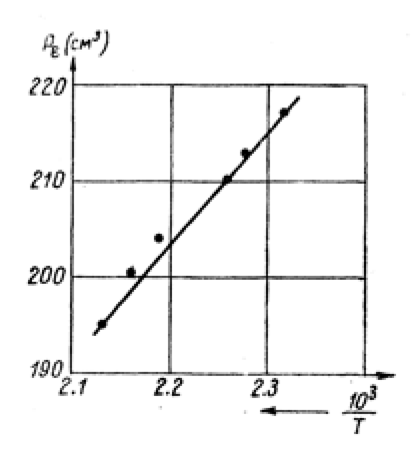


Рис. 224. Зависимость молярной поляризации P_ε от обратной абсолютной температуры для совместного полимера метилвинилкетона со стиролом. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [104]).

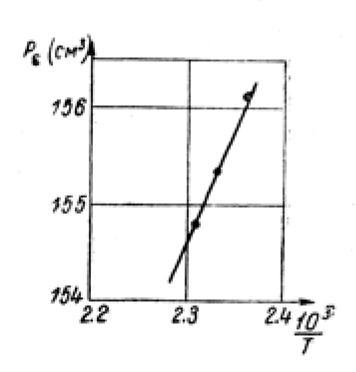


Рис. 225. Зависимость молярной поляризации P_ε от обратной абсолютной температуры для совместного полимера метилметакрилата со стиролом. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [104]).

где $x = \frac{1}{T}$; α — электронная поляризация; β — угловой коэффициент кривой, равный $\beta = \frac{\mu^2}{k} \cdot \frac{4\pi N}{9}$.

Из угловых коэффициентов были вычислены дипольные моменты на мономерную единицу. Для полиметилметакрилата

$$\mu = 1.2 \cdot 10^{-18}\ CGSE$$

и для полиметилвинилкетона

$$\mu = 2.2 \cdot 10^{-18}\ CGSE.$$

Полученные значения дипольных моментов очень близко совпадают со значениями μ, измеренными для жидкостей, в состав которых входят те же полярные группы, что и в случае совместных полимеров. Дипольный момент метилметакрилата обусловлен группой $COOH_3$, которая входит в состав эфира метакриловой кислоты. Для этой группы при измерении μ полимера метилметакрилата в растворе бензола получено значение $1.0 \cdot 10^{-18}$ *CGSE*. В совместном полимере стирола и метилвенилкетона полярной группы является радикал CO, который входит в состав кетонов (например ацетона). По Дебаю, CO соответствует момент $2.7—2.8 \cdot 10^{-18}$ *CGSE*. Это сравнение показывает, что как для мономера, так и для совместного полимера получаются хорошие совпадения величин дипольных моментов. Таким образом в области высокой эластичности в полимере ориентируется тот же диполь, что и в растворе мономера в неполярных жидкостях. Вместе с тем это свидетельствует о том, что теория Дебая имеет применение независимо от агрегатного состояния. Действительно, Дебай развил ее для газов и затем на основании экспериментальных данных показал, что ее можно распространить на растворы молекул полярных веществ в неполярных жидкостях. Необходимо только, чтобы концентрация дипольных молекул была бы мала, так чтобы исключалась возможность их взаимодействия.

В данной работе были применены те же экспериментальные методы, что и в случае полярных растворов, только ослабление взаимодействия между дипольными молекулами исключалось путем получения совместных полимеров с малым содержанием полярного компонента. Как видно из результатов исследования, было получено правильное значение дипольного момента, несмотря на то, что как полярные, так и неполярные компоненты соединены химическими силами в огромные макромолекулы. Образованное же ими вещество представляет собой упругое тело с определенным значением модуля эластичности и практически не обнаруживает пластического течения (в указанном интервале температур).

Таким образом можно полагать, что независимо от природы связей, величины молекул и агрегатного состояния смещение диполей подчиняется одним и тем же законам, если устранена возможность взаимодействия диполей друг с другом.

Изученные закономерности позволили предугадать еще одно явление.

Электронная поляризация не зависит от температуры. Поэтому диэлектрическая проницаемость неполярных полимеров уменьшается при нагревании в связи с увеличением удельного объема диэлектрика. В случае же полярных полимеров на эти явления накладываются изменения ε, связанные с наличием дипольной поляризации.

Увеличение энергии теплового движения повышает подвижность дипольных молекул. Благодаря этому дипольная составляющая диэлектрической проницаемости полярных полимеров растет при нагревании аналогично тому, как это происходит у других полярных веществ. Концентрация диполей полярных полимеров так велика, что влияние дипольной составляющей полностью перекрывает эффект изменения плотности вещества. Благодаря этому полярные полимеры обладают резко выраженным положительным температурным коэффициентом электрической емкости.

Влияние электронной и дипольной составляющих поляризации на диэлектрические свойства полимеров можно выяснить при изучении совместных полимеров неполярных и полярных компонентов. Меняя концентрацию обоих мономеров, можно получать макромолекулы с различным заданным содержанием полярных радикалов и исследовать изменение диэлектрических свойств полимеров в зависимости от изменения состава.

В качестве объекта изучения удобно исследовать температурный ход емкости конденсатора, изготовленного из данного полимера, так как в этом случае автоматически учитывается изменение ε, связанное как с температурным расширением образца, так и с дипольной поляризацией.

На рис. 226 представлены результаты наших измерений для совместных полимеров стирола с метилметакрилатом, а на рис. 227 — для совместных полимеров стирола с метилвинилкетоном. Из хода кривых видно, что относительное значение емкости у полистирольных образцов уменьшается

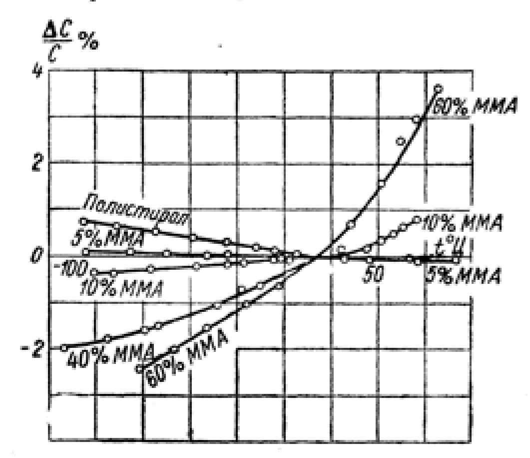


Рис. 226. Температурная зависимость температурного коэффициента емкости конденсатора, диэлектриком которого служит совместный полимер метилметакрилата со стиролом. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [104]).

На кривых помечены соответствующие весовые концентрации метилметакрилата (*MMA*), являющегося полярной компонентой.

при нагревании. По мере увеличения содержания полярного компонента кривые делаются более пологими и затем $\frac{\Delta C}{C} = f(t)$ начинает возрастать с увеличивающейся кривизной. На основании подобных измерений были определены температурные коэффициенты емкости k для образцов различного состава. Результаты представлены на рис. 228, из которого видно, что между температурным коэффициентом емкости и процентным содержанием полярных компонентов имеется линейная зависимость. Нулевое значение k (пересечение прямых

с осью абсцисс) для метилвинилкетона отвечает 5%, а для метилметакрилата 6.5%. Тот факт, что нулевое значение k в первом случае достигается при меньших концентрациях, чем во втором, стоит в хорошем согласии с большим значением дипольного момента метилвинилкетона по сравнению с таковым метилметакрилата.

Таким образом получение совместных полимеров дает возможность выяснить влияние полярных радикалов макро-

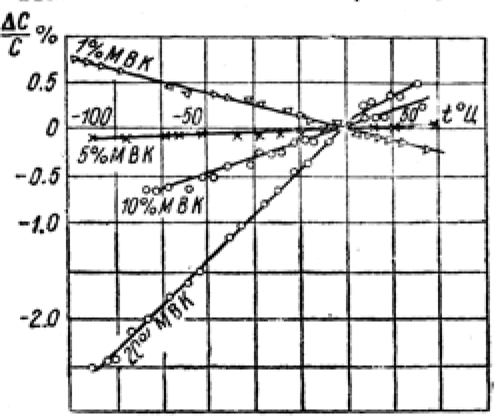


Рис. 227. То же, что и на рис. 230, для совместного полимера метилвинилкетона со стиролом.

молекулы на изменение диэлектрической проницаемости полимера при разных температурах. Вместе с тем подбором соответствующих концентраций можно достигнуть компенсации температурного хода емкости, обусловленной дипольной и электронной поляризацией. Это указывает на то, что электронная и дипольная поляризации макромолекул во внешнем электрическом поле протекают в значительной мере независимо друг от друга. В этом отношении совместные полимеры внешне подобны механическим смесям, хотя физически отличаются от них тем, что представляют собой системы, в которых отдельные диполи и неполярные компоненты химически соединены в однородные макромолекулы. Наличие внутрен-

ней компенсации емкости при небольших концентрациях полярных радикалов вызвано большим значением температурного коэффициента дипольной составляющей ε.

В заключение данного раздела следует остановиться на рассмотрении механизма диэлектрических потерь неорганических стекол.

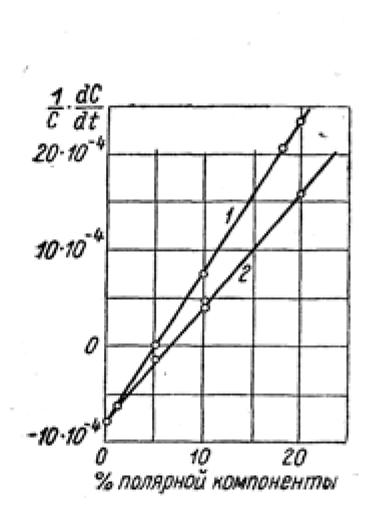


Рис. 228. Зависимость значения температурного коэффициента емкости от процента полярной компоненты для совместных полимеров метилвинилкетона (кривая 1) и метилметакрилата (кривая 2) со стиролом. (По Кобеко, Михайлову и Новиковой [104]).

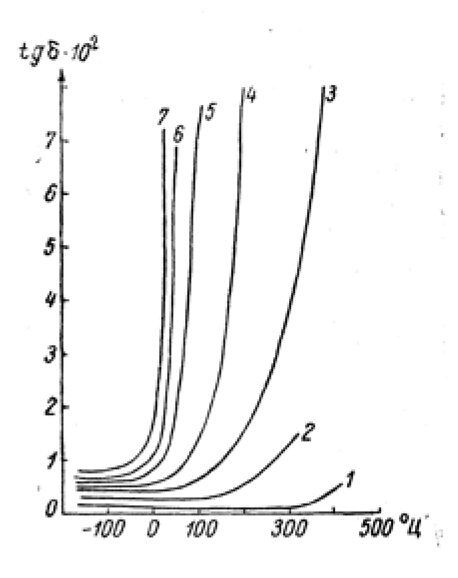


Рис. 229. Влияние ионов натрия на диэлектрические потери борных стекол. (По Сканави [172]).

Кривые: 1 — чистый B_2O_3; 2—7 — B_2O_3 с различными концентрациями Na_2O (2 — 17.8%; 3 — 19.3%; 4 — 24.2%; 5 — 31%; 6 — 38.6% и 7 — 43.7%).

Опыт показывает, что tg δ чистых стеклообразных SiO_2, B_2O_3 и т. п. очень мал (особенно SiO_2). Диэлектрические же потери неорганических стекол, содержащих окислы металлов, значительны. При этом оказывается, что чем сильнее влияет данный окисел на электропроводность, тем больше величина обусловленного им tg δ. Таким образом, в случае

диэлектрических потерь сохраняется тот же ряд катионов, расположенных по степени влияния на свойства стекла, что и при проводимости (Li > Na > K ≫ Ca > Ba и т. п.).

Казалось, можно предположить, что диэлектрические потери в стеклах обусловлены электропроводностью. Однако это предположение не оправдалось.

На рис. 229 показано влияние введения натрия на электрические свойства стеклообразного B_2O_3. Измерения производились при частоте $\nu = 10^6$ гц. Крутой подъем $\operatorname{tg} \delta$ с температурой обусловлен потерями проводимости, причем потери электропроводности сказываются тем раньше, чем выше содержание натрия. Влево же от подъема кривой $\operatorname{tg} \delta$ не зависит от температуры. Вместе с тем вычисленное из проводимости значение $\operatorname{tg} \delta$ в сотни и тысячи раз меньше наблюдаемого на опыте. Поэтому при объяснении механизма диэлектрических потерь была сделана попытка сопоставить механизм их проявления с особенностями строения стекол.

Действительно опыты Сканави [172] показали, что при кристаллизации стекол, содержащих окислы щелочных металлов и обладающих значительными потерями, $\operatorname{tg} \delta$ резко уменьшается. Это заставило Сканави отнести механизм диэлектрических потерь в неорганических стеклах к типу структурных. Иллюстрацией сказанному служит рис. 230.

Однако подобная точка зрения тоже встретила ряд трудностей, а именно: в отличие от кристаллов и полимеров $\operatorname{tg} \delta$ неорганических стекол не зависит ни от температуры, ни от частоты переменного напряжения в большом диапазоне изменения этих величин. Эти особенности поведения неорганических стекол обусловлены их строением. Ввиду важности этого вопроса при объяснении диэлектрических свойств стекол необходимо остановиться на нем несколько подробнее.

Исходя из энергетических соображений и геометрических ограничений, налагаемых требованием возможно большей компактности упаковки, согласно Захариасену [73], должны быть соблюдены следующие условия для стабильных стекол

типа A_nO_m, где A обозначает атом, соединенный с кислородом:

1. Внутренние энергии в аморфном и кристаллическом состояниях не должны сильно отличаться друг от друга.

2. Атом кислорода должен быть связан не более, чем с двумя атомами A.

3. Число атомов кислорода, окружающих A, не должно быть большим.

4. У кислородных полиэдров должны быть общими лишь вершины, но не ребра или грани.

5. Для образования пространственной сетки в трех измерениях необходимо, чтобы три вершины тетраэдров были общими с соседними тетраэдрами.

6. Валентность атома A должна быть меньше, чем этого требует насыщение валентностей кислородов, связанных с A и окружающих его согласно координационному числу A по отношению к O.

Подобным требованиям отвечает ряд стеклообразующих окислов типа SiO_2, B_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3, P_2O_5, As_2O_5, V_2O_5 и т. д.

Рассмотрим этот вопрос на примере силикатных стекол.

Соединение SiO_2 близко по своей природе к гомеополярному. Но можно себе представить, что валентные электроны Si в основном оттянуты к кислороду, т. е. в виде Si^{++++} и O^{--}. Положительно заряженный по отношению к кислороду Si^{++++} стремится притянуть к себе отрицательно заряженные O^{--} независимо от их числа. Однако соотношение между радиусами кремния и кислорода при учете поляризуемости обусловливает полную экранировку Si^{++++} при окружении его четырьмя кислородами, что и определяет

координационное число четыре $\begin{matrix} & O & \\ —O & Si & O. \\ & O & \end{matrix}$

В связи с этим элементарная ячейка SiO_2 (независимо от модификации, т. е. у кристаллов кристобалита, тридимита, кварца, равно как и стеклообразного SiO_2) построена в виде тетраэдра, в центре которого находится кремний, а в

вершинах углов расположены атомы кислорода. Эта структура

O
OSiO определяется в основном требованиями максимальной
O

геометрической упаковки.

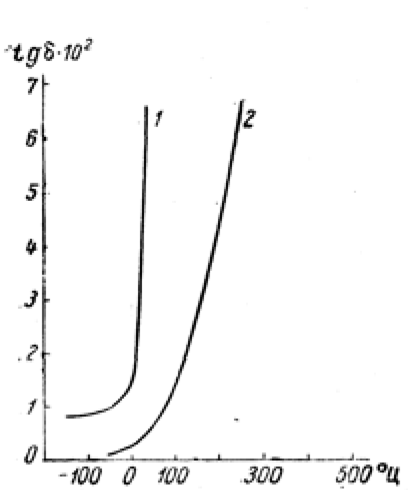


Рис. 230. Влияние кристаллизации на диэлектрические потери борных стекол. (По Сканави[172]).

Кривые: *1* — борнонатриевое стекло до кристаллизации; *2* — то же, после кристаллизации. (По Сканави [172]).

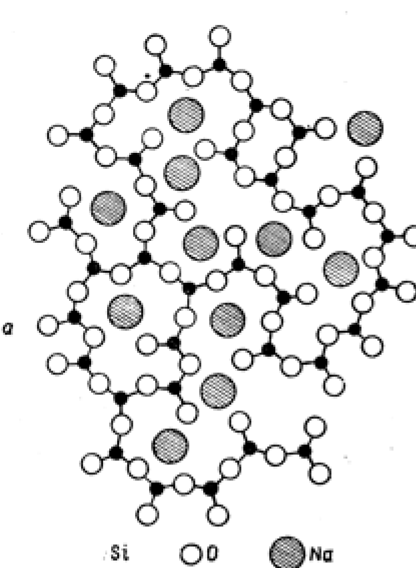


Рис. 231. Схематическое изображение силикатного стекла, содержащего окиселы натрия. (По Уоррену [133]).

При другом соотношении радиусов *A* и *O* получается иное координационное число. Так, например, маленький атом бора полностью экранируется тремя кислородами, в связи с чем координационное число бора по отношению к кислороду равно трем, и элементарная ячейка B_2O_3 построена

O
в виде треугольника B .
O O

Валентности кремния нехватает для того, чтобы насытить валентности четырех кислородов. Поэтому атомы крем-

ния и кислорода вынуждены образовывать пространственно координационную сетку, в которой каждый кремний соединен с четырьмя кислородами и каждый кислород с двумя кремниями, как это изображено на рис. 4 в виде проекции на плоскость. Таким образом каждому кремнию принадлежат как бы половинки четырех кислородов, вторые половинки которых связываются соответственно другими атомами кремния.

Следовательно, структуру элементарной ячейки кварца можно себе представить в виде)Si(.

Аналогичным образом трехвалентный бор принужден образовывать пространственную сетку с тремя кислородами. В этом случае тоже каждый кислород связан с двумя борами. Так же строится координационная сетка и других стеклообразующих окислов.

При введении в стекло окислов металла кислород окисла принимает участие в построении подобной координационной сетки. Ион же металла не имеет определенного местоположения и занимает свободные или пустые места, всегда имеющиеся благодаря хаотичности взаимного расположения элементарных ячеек.

Таким свободным местом является, например, положение между двумя свободными вершинами тетраэдра, кислороды которых скрепляются ионами металлов. Введение окисла приводит к возрастанию числа атомов кислорода по отношению к кремнию. Это в свою очередь увеличивает вероятность появления свободных вершин тетраэдров, так как необходимость наличия общих вершин обусловлена недостатком валентности кремния для насыщения четырех кислородов. В случае введения окисла ион металла насыщает недостаточную валентность и в соответствии с этим позволяет дополнительно освободиться новой вершине тетраэдра.

Таким образом ион металла, отдавая свой кислород для построения координационной сетки $\overset{O}{\underset{O}{OSiO}}$, тем самым готовит самому себе своего рода вакантное место (рис. 231).

Подобное строение стекол доказано рентгенографически. Анализ рентгенограмм силикатных стекол показал [115, 163], что при обычных содержаниях окислов строение стекла и его элементарных ячеек не отличается от аморфного кварца (соответствующие кривые $G_r = f(r)$ приведены на рис. 232). Появление новой рентгенограммы, характерной для силиката данного металла, наблюдается только при значительных концентрациях окисла, близких к составу химического соединения. Так, в случае окислов натрия на рентгенограммах проявляется структура бисиликата только при соотношении $Na : SiO_2 = 1 : 4$. Аналогичная картина наблюдается при введении Na_2O в B_2O_3 и другие стеклообразующие окислы. Во всех этих случаях кислород принимает участие в построении элементарных ячеек стекла, ионы же металла располагаются в свободных местах внешней зоны. Поэтому они закреплены в стекле слабее, чем атомы SiO_2, в связи с чем расплавленные стекла диссоциируют на ионы металла и ионы стеклообразующего окисла.

Подтверждением изложенному служит также увеличение кристаллизационной способности стекол типа SiO_2, B_2O_3 и т. п. при введении в них окислов металлов.

Координационная сетка типа $\begin{matrix} & O & & O & \\ O & Si & O & Si & O \\ & O & & O & \end{matrix}$ сохраняется отчасти и при плавлении, обусловливая образование ассоциированных комплексов с прочной связью и большую вязкость расплавленных SiO_2, B_2O_3 и т. д. Наличие такой сетки уменьшает вероятность кристаллизации. Введение окислов металлов увеличивает число свободных углов тетраэдров, т. е. мест обрыва координационной сетки, и повышает вероятность кристаллизации. В предельном случае полного насыщения валентности кислорода, например в ортосиликатах, имеет место обычная внутренняя координация типа $Ca_2[SiO_4]$, или $\left[\begin{matrix} & O & \\ O & Si & O \\ & O & \end{matrix}\right] Ca_2$. При этом все вершины тетраэдра свободны. Подобные соединения не переохлаждаются.

На основании всего изложенного структуру силикатного стекла можно представить следующим образом. Атомы кремния и кислорода образуют связанные своими вершинами тетраэдры, соединенные в пространственную сетку, а между отдельными свободными вершинами тетраэдров расположены ионы металлов. При этом трудно себе представить, чтобы эти слабо закрепленные ионы имели какой-то стабильный центр колебаний. В силу теплового движения они одно время колеблются преимущественно близ одного кислорода, затем связываются сильнее с другим. Наряду с этим, так же как и у остальных твердых тел, возможны перескоки в соседние свободные места, или диффузия этих ионов.

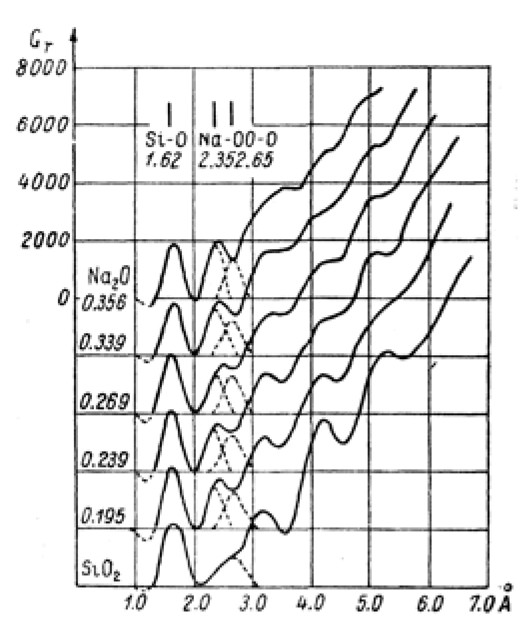


Рис. 232. Функция G_r распределения плотности атомов в натрийсиликатных стеклах. (По Уоррену [133]).

Нижний столбец по оси ординат дает концентрацию Na_2O, отвечающую расположенной рядом кривой $Gr = f(r)$. Нижняя кривая относится к чистому стеклообразному SiO_2. По оси абсцисс отложено расстояние r в ангстремах.

Таким образом, при наложении внешнего электрического поля должно наблюдаться два явления: во-первых, — увеличение вероятности перехода из одного положения равновесия в другое внутри одной и той же элементарной ячейки. Эти обратимые перемещения не связаны с диффузией и проявляются в виде диэлектрических потерь. Во-вторых, — необратимые перескоки в соседние ячейки, которые вызывают проводимость стекла.

В обоих случаях возможность соответствующих перемещений ограничена некоторым потенциальным барьером u и может быть выражена как

$$W_1 = Ae^{\frac{-u_1}{KT}} \quad \text{и} \quad W_2 = Ae^{\frac{-u_2}{KT}},$$

где W_1 и u_1 выражают собой вероятность обратимых перемещений внутри ячейки и соответствующий энергетический барьер, отделяющий одно положение равновесия от другого, а W_2 и u_2 — соответственные величины в случае необратимого перемещения иона и проводимости.

Совершенно ясно, что потенциальный барьер, характеризующий диэлектрические потери, т. е. ограничивающий возможность перемещений внутри ячейки, меньше, чем u_2, обусловливающий вероятность необратимых перескоков ионов в соседнюю ячейку, т. е. $u_1 < u_2$ и $W_1 \gg W_2$. В связи с этим одни и те же ионы совершают переходы внутри ячейки и перескакивают в соседнее вакантное место, или, что то же самое, одни и те же ионы обусловливают как диэлектрические потери, так и проводимость. Однако количество ионов, участвующих в диэлектрических потерях, во много раз превышает число ионов, принимающих участие в электропроводности. Это объясняет однозначную связь между влиянием ионов на потери и проводимость наряду с полным несоответствием между значением $\operatorname{tg}\delta$ и удельным сопротивлением неорганических стекол.

В стеклах, так же как и в других твердых телах и полимерах можно предположить релаксационный механизм диэлектрических потерь, который, однако, не сопровождается наличием температурного и частотного максимумов $\operatorname{tg}\delta$. Это обстоятельство тоже связано с особенностью строения неорганических стекол.

В кристаллах, простых органических стеклах и полимерах диполи входят в состав радикалов, участвующих в построении элементарных ячеек. При этом они либо сами являются одним из элементов, из которых состоит элементарная ячейка,

например в HCl, HBr и т. п. случаях галоидоводородных кислот, либо участвуют в качестве полярного радикала, в котором они закреплены силами основной валентности, например хлор в трихлорбензолах $\left(C_6H_3Cl_3\right)$ или полихлорвиниле $\left(-CH_2-CH(Cl)-\right)_n$, кислород в полиэфирах метакриловой кислоты и т. д.

У кристаллов и твердых аморфных тел ближний порядок, или взаимное расположение молекул, один и тот же, т. е. молекулярное поле соседних молекул по отношению друг к другу, а следовательно и к каждому закрепленному в них диполю примерно одно и то же. Это в свою очередь обусловливает некоторое среднее значение потенциального барьера u, а значит и среднее время релаксации τ диполей данного соединения. В противоположность этому, как было указано, в неорганических стеклах ионы не входят в состав координационной сетки, а статистически распределены в свободных местах.

В связи с хаотичностью взаимного расположения ячеек относительно друг друга расположение соседних с каждым отдельным ионом молекул тоже различно. Следовательно, различны и потенциальные барьеры, ограничивающие переход ионов из одного положения равновесия в другое, благодаря чему ионы в стекле представляют собой набор релаксаторов с разными временами релаксации. Это в свою очередь так сильно размывает максимум $\operatorname{tg}\delta$, что значение его практически перестает зависеть от температуры и частоты.

В конце нашего рассмотрения диэлектрических потерь в стеклах необходимо остановиться на одном, пока еще не вполне ясном явлении, а именно на явлении так называемой компенсации потерь.

Изучая $tg\,\delta$ борных стекол разного состава, Сканави и Мартюшов[172] обнаружили, что при одном и том же общем содержании щелочей потери уменьшаются, если часть молекул одного щелочного окисла заменить другим, например часть натрия заменить калием.

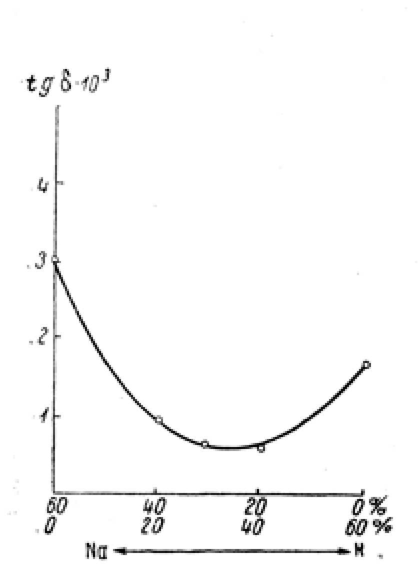


Рис. 233. Зависимость $tg\,\delta$ борных стекол от процентного содержания натрия и калия. (По Сканави и Мартюшову[172]).

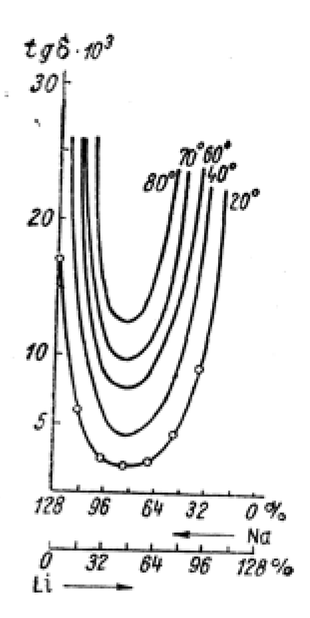


Рис. 234. Сопоставление влияний соотношения в процентном содержании Li и Na борных стекол при разных температурах. (По Сканави[172]).

Как видно из рис. 233, при этом получается кривая с минимумом, отвечающим примерно 30% натрия и 30% калия от всей суммы 60% щелочей, прибавленных к 100 частям B_2O_3.

Аналогичные результаты получены и для других окислов.

Описанное явление полностью не объяснено. Прежде всего было установлено, что соотношение концентраций компонентов в положении минимума не отвечает определен-

ному химическому соединению. Вместе с тем из рис. 234 и 235 следует, что оно тесно связано со строением стекла, так как на положение минимума ни температура, ни частота переменного напряжения не влияют.

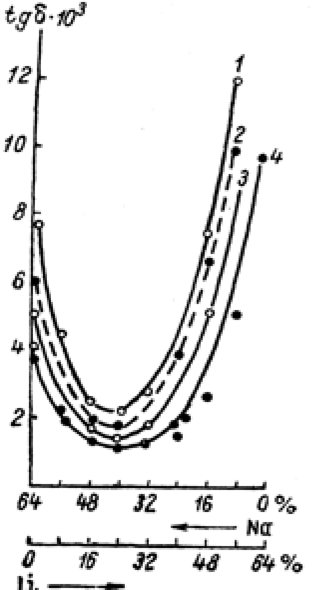


Рис. 235. Сопоставление влияния соотношения в содержании Na и Li при разных частотах. На чертеже приведены длины волн, при которых проводились измерения. (По Сканави [172]).

Кривые: *1* — $\lambda = 800$ м; *2* — $\lambda = 370$ м; *3* — $\lambda = 132$ м; *4* — $\lambda = 10.6$ м.

Возможно, что два разных щелочных иона размещаются всегда в непосредственной близости друг от друга, взаимодействуя с одними и теми же вершинами тетраэдра. При этом получается более компактное заполнение пространства между тетраэдрами. Об увеличении энергии взаимодействия между подвижными катионами и прочно скрепленной сеткой)B(можно судить по возрастанию температуры проявления потерь проводимости у стекол, состав которых отвечает минимуму tg δ. Как видно из рис. 236, при молярном соотношении 1 : 6 литий-натрий получается стекло с резко пониженной температурной зависимостью tg δ.

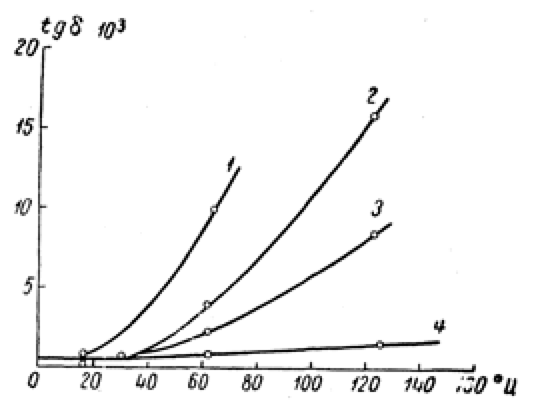


Рис. 236. Влияние соотношения в содержании Li и Na на температурную зависимость tg δ борных стекол. (По Сканави [172]).

Кривые: *1* — литиевое стекло; *2* — натриевое стекло; *3* — при отношении Li к Na, равном 3 : 1; *4* — то же, при 1 : 6.

Следует отметить, что явление компенсации наблюдается только у щелочных металлов. В случае введения щелочноземельных окислов этот эффект отсутствует. Так, замена бария на кальций монотонно снижает tg δ (рис. 237). Это вызвано тем, что двухвалентный щелочно-земельный катион один связывает оба кислорода двух соединений тетраэдров. Ввиду хаотичности распределения ионов по ячейкам, взаимодействие их друг с другом мало вероятно. Поэтому замена щелочных катионов щелочноземельными тоже приводит к снижению потерь без обнаружения каких-либо минимумов.

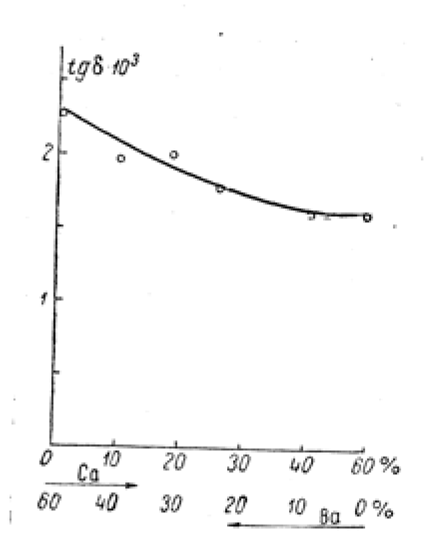


Рис. 237. Влияние соотношения Ba и Ca на tg δ борных стекол. (По Сканави [172]).

Следует отметить, что улучшение диэлектрических свойств баритовых стекол вызвано также повышением T_g и связанным с этим уменьшением температурной зависимости tg δ. Правда, это тоже обусловлено увеличением энергии взаимодействия с сеткой B_2O_3.

Особенно сильное влияние структуры вещества на его свойства наблюдается в явлении сегнетоэлектричества. Но так как оно существует только у кристаллов, то мы лишь кратко остановимся на этом вопросе.

При исследовании поляризации сегнетовой соли ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) Андерсен [120] и Валасек [25] обнаружили значительную зависимость диэлектрической проницаемости ε от внешнего электрического поля при очень большом значении ε (порядка нескольких тысяч). Кобеко [101] и Курчатов [120] объяснили это явление, показав, что в сегнетовой соли наблюдается спонтанная ориентация диполей с наличием большого

электрического поля, действующего между ними. Это внутреннее поле складывается со сравнительно небольшим внешним полем, что приводит к одновременной ориентации целых областей диполей.

Явление сегнетоэлектричества имеет много общего по своим закономерностям с ферромагнетизмом. У сегнетоэлектриков имеются точки Кюри, выше которых разрушается спонтанная ориентация, что сопровождается скачком теплоемкости.

Аналогично магнито-калорическому эффекту наблюдается электро-калорический эффект, выражающийся в выделении тепла при наложении внешнего поля и охлаждении после его снятия. Наконец, как уже говорилось, диэлектрическая проницаемость сильно зависит от внешнего поля E, сначала возрастая, а затем уменьшаясь при увеличении E.

Сегнетоэлектричество наблюдается только у кристаллов, т. е. для его проявления необходимо наличие дальнего порядка. Так, например, сегнетова соль легко переохлаждается до стеклообразного состояния. Образующееся при этом стекло ничем особенно не отличается от других обычных веществ и сохраняет нормальное значение ε без каких бы то ни было признаков сегнетоэлектричества.

Сегнетоэлектрики чрезвычайно чувствительны даже к небольшим изменениям структуры. Так, $NaTlC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, $NaRbC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, имеющие то же кристаллографическое строение, что и сегнетова соль, и изоморфные с ней, являются совершенно нормальными диэлектриками с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon \simeq 2.5$. Более того, смешанные кристаллы этих соединений с сегнетовой солью понижают значение ее ε так, как будто бы они служили нейтральным наполнителем [102]. Таким образом небольшое изменение решетки, происходящее при переходе к изоморфному кристаллу и даже при образовании смешанного кристалла, приводит к уничтожению спонтанной ориентации.

В последнее время Вул и Гольдман [34] открыли новый тип сегнетоэлектриков, у которых спонтанная ориентация обра-

зуется путем группового смещения ионов Ti в кристаллах титанатов, обладающих структурой перовскита. У этих веществ тоже имеется точка Кюри и наблюдаются другие, характерные для сегнетоэлектриков, закономерности.

Диэлектрическая проницаемость титанатов тоже сильно меняется даже при небольшом изменении структуры кристалла. Так, например, в гомологическом ряду титанатов, имеющих одну и ту же кристаллографическую решетку перовскита, спонтанная ориентация и связанное с ней значение диэлектрической проницаемости резко возрастает с увеличением радиуса катиона (табл. 18).

Таблица 18[172]

Тип решетки	Катион титаната	Диэлектрическая проницаемость	Электронная поляризуемость катиона (10^{24} см^3)	Радиус иона (10^8 см)
Перовскит	Бериллий	70	0.035	0.34
„	Кальций	115	0.531	1.06
„	Стронций	155	1.42	1.27
„	Барий	1000—3000	1.69	1.43

Приведенные примеры служат хорошей иллюстрацией сильного влияния изменения структуры на электрические свойства диэлектриков.

Более подробное рассмотрение явлений, связанных с сегнетоэлектричеством, не входит в план данной монографии. Укажем только, что открытый Вулом и Гольдман новый класс керамических сегнетоэлектриков позволил в настоящее время развить новые пути высокочастотной техники и, в частности, осуществить производство керамических малогабаритных конденсаторов большей емкости. (Подробнее см. Сканави[172]).

ДОПОЛНЕНИЕ 1

МЕТОДЫ РАСШИФРОВКИ РЕНТГЕНОГРАММ*

На практике определяется изменение интенсивности почернения фотопластинки в зависимости от угла рассеяния (θ). Переход от этих измерений к функции распределения $G_r = 4\pi r^2 u(r)$ производится следующим образом. Для одноатомной жидкости функция распределения может быть представлена, согласно Дебаю, в виде

$$G_r = 4\pi r^2 u(r) = 4\pi r^2 \rho + \frac{2r}{\pi}\int_0^\infty Si(S)\sin rS\,dS. \qquad (66)$$

$G_r dr = 4\pi r^2 u(r) dr$ обозначает число атомов, находящихся между сферами с радиусами r и $r + dr$, проведенными вокруг данного атома, принятого в качестве центра.

При выражении всех величин в электронных единицах приведенные обозначения имеют следующий смысл: плотность ρ отвечает среднему числу атомов в единице объема и определяется как

$$\frac{N_0 \cdot 10^{-24} d}{M},$$

где d — плотность жидкости или твердого тела;

N_0 — число Авогадро ($6.06 \cdot 10^{23}$);

---

* См. Вайнштейн и Порай-Кошиц [24], Порай-Кошиц [163], Китайгородский [88], Крутер, Морнингстар и Уоррен [115].

M — молекулярный вес.

$$S = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda},$$

где θ — угол рассеяния и λ — длина волны. Все эти величины либо известны, либо задаются опытом. Сама же функция распределения характеризуется членом $i(S)$, который равняется $i(S) = \frac{J - Nf^2}{Nf^2}$, где J — экспериментально найденные значения интенсивности при разных углах. Атомный фактор f учитывает внутриатомную интерференцию и выражается как отношение между амплитудами излучений, рассеянных данным атомом и элементарным электроном. Величины f тоже зависят от угла рассеяния. Они определены для всех элементов и помещены в таблицах по рентгеноструктурному анализу для разных θ (например в таблицах проф. Китайгородского[89]).

Квадрат амплитуды f^2 пропорционален интенсивности излучения, так что Nf^2 пропорционально интенсивности рассеивания неупорядоченными атомами и выражает собой диффузный фон.

Если вещество состоит из p сортов молекул, то необходимо учитывать различную рассеивающую способность атомов и распределение их относительно друг друга. При этом в формуле G_r атомные факторы заменяются так называемыми эффективными числами электронов (K), которые выражаются как

$$K_1 = \frac{f_1}{f_e},\ K_2 = \frac{f_2}{f_e} \cdots K_p = \frac{f_p}{f_e},$$

где f_e представляет собой среднее по молекуле значение атомного фактора, приходящееся на один электрон

$$f_e = \frac{n_1 f_1 + n_2 f_2 + \ldots + n_0 f_p}{n_1 z_1 + n_2 z_2 + \ldots + n_p z_p} = \frac{\sum\limits_{m=1}^{p} n_m f_m}{\sum\limits_{m=1}^{p} n_m z_m}, \qquad (67)$$

где n_m обозначает число атомов сорта m в молекуле, а z_m — их атомный номер.

Для вещества, в состав которого входят два сорта атомов a и b, для G_r получается следующая формула

$$G_r = 4\pi r^2 \Sigma\Sigma n_a K_a n_b K_b u_{ab} = 4\pi r^2 \rho \Sigma\Sigma n_a K_a n_b K_b + + 2\pi \int_0^\infty S\, i(S) \sin rS dS. \qquad (68)$$

В приведенном выражении первый член правой части представляет собой величину газового или диффузного рассеяния; он находится с помощью таблиц и вычислений. Второй же член отвечает диффракционному отражению, обусловленному упорядоченным распределением молекул вещества. Определение этой части уравнения сводится к установлению зависимости кривой интенсивности J от угла отражения путем фотометрирования рентгенограмм[24, 163]. Применяется монохроматическое излучение, рассеиваемое образцом под всеми возможными углами (рис. 238 и 239). По оси абсцисс откладывается $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, а по ординате — интенсивность J или степень почернения фотографической пленки. Форма кривой обусловлена проявлением двух факторов; во-первых, неравномерным почернением фотографической пленки вследствие диффракционного рассеяния под определенными углами θ атомами, находящимися на строго определенных расстояниях друг от друга (например Si—Si, Si—O, O—O, S_1—S_2, и т. п. в случае SiO_2), и, во-вторых, налагающимся на нее фоном диффузного рассеяния. Для выделения формы

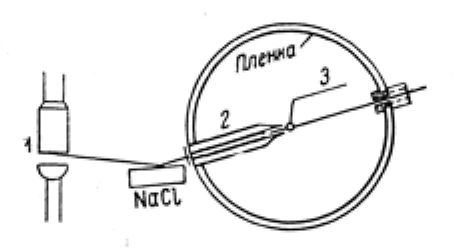


Рис. 238. Схема, поясняющая снятие рентгенограммы аморфных тел. Испускаемый антикатодом *1* пучок рентгеновских лучей отражается от макрокристалла (каменной соли) и дает ряд монохроматических лучей, отраженных от разных плоскостей. Диафрагма *2* выражает один из них, он попадает на образец *3* и отражается под разными углами на окружающую образец фотопленку.

кривой интенсивности, отвечающей только диффракционному рассеянию, нужно из общей кривой вычесть фон. Для этого поступают следующим образом.

Суммируя f^2 атомов, входящих в состав данной молекулы, по всем углам, получают кривую интенсивности J^1 диффузного рассеяния как функцию θ, выраженную в электронных еди-

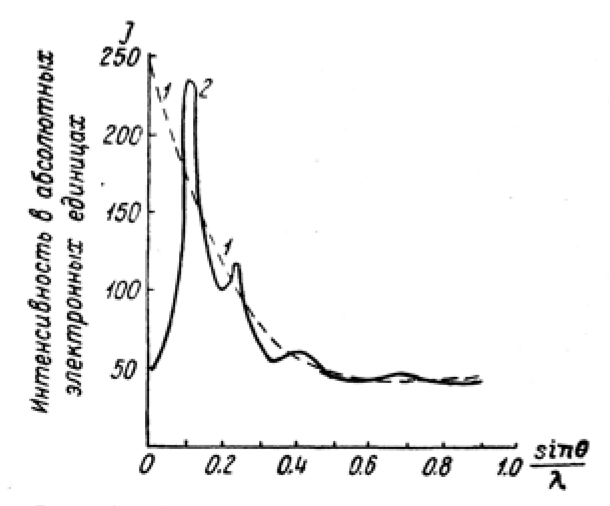


Рис. 239. Приведение экспериментальной кривой интенсивности отражения по углам к электронным единицам. (По Порай-Кошицу [163]).

Кривая 1 построена в электронных единицах путем вычисления интенсивности диффузного рассеяния по углам θ с использованием табличных данных; кривая 2 — экспериментально наблюденная кривая интенсивности рассеяния по углам. Ординаты подобраны так, чтобы обе кривые сливались при больших значениях $\frac{\theta}{\lambda}$.

ницах. На рис. 239 $J^1 = f_1\left[\sin\left(\frac{\theta}{\lambda}\right)\right]$ изображена спадающей кривой 1. Далее на тот же график наносится экспериментальная кривая 2 интенсивности $J = f_2\left[\sin\left(\frac{\theta}{\lambda}\right)\right]$, причем ординаты подбираются так, чтобы кривые 1 и 2 сливались друг с другом при больших значениях θ. Это легко сделать, так как по мере увеличения угла отражения кривая 2 постепенно

переходит в кривую диффузного рассеяния. При такой операции значения ординат экспериментальной кривой *2* тоже выражаются в электронных единицах. Функция $i(S)$, отвечающая чисто диффракционному рассеянию, получается вычитанием кривой *1* из кривой *2*.

Для перехода от зависимости интенсивности от угла рассеяния к зависимости атомной плотности от рассеяния r необходимо определить интеграл $\int\limits_0^\infty Si(S)\cdot\sin rSdS$ для разных r как функцию S. Для этого либо пользуются разложением в ряды Фурье по синусам, либо применяют графический метод. В последнем случае задаются разными определенными значениями r и для каждого из них строят кривые $Si(S)\times\times\sin rS$ от S. Площадь кривой для каждого расстояния r определяется при помощи планиметра. Подставляя значения интегралов в формулу (68), получают плотность рассеивающих электронов, а значит и плотность атомов вокруг выбранного центра. Подобное построение производится обычно для 30—40 различных значений r, и уже только по этим точкам строится сама кривая распределения атомной плотности G_r типа приведенной на рис. 2, 6 и др.

Определение G_r дает представление о взаимном расположении ближайших соседей и позволяет найти координационное число элементарной ячейки. В качестве примера приводим расчет параметров ячейки стеклообразного кварца по уже цитированной статье Порай-Кошица[163].

В случае SiO_2, $K_{Si}=16.0$ и $K_0=7.0$. Положение каждого максимума отвечает расстоянию r между атомами, ограниченная же им площадь — числу атомов, окружающих на данном r атом кремния, принятый в качестве центрального.

Первый максимум (рис. 2), расположенный при $r=1.62$ Å, соответствует расстоянию между атомами кремния и кислорода ($Si-O=1.60$ Å). Его площадь A, определенная планиметрически, равна

$$A=970\ \text{эл.}^2=n_{Si}K_{Si}K_0\,4\pi r^2u_{SiO}+n_0\,K_0\,K_{Si}4\pi r^2u_{OSi} \quad (69)$$

Так как в молекуле SiO_2 на один атом кремния приходится два атома кислорода, то $n_{Si}=1$, $n_0=2$ и $u_{SiO}=2\ u_{OSi}$.

Таким образом

$$970\ \text{эл.}^2 = 1K_{Si}K_0\ 4\pi r^2 u_{SiO} + 2K_0\ K_{Si} 4\pi r^2 \frac{1}{2} u_{SiO} =$$

$$= 2(K_{SiO} 4\pi\ r^2 u_{SiO}) = 2(16\cdot 7\cdot 4\pi\ r^2 u_{SiO}). \tag{70}$$

Это позволяет вычислить число атомов кислорода, окружающих каждый атом кремния на расстоянии 1.62 Å от него, а именно

$$4\pi r^2 u_{SiO} = \frac{970}{2\cdot 16\cdot 7} = 4.3 \simeq 4\ \text{атома}, \tag{71}$$

что отвечает тетраэдру, так же как и у кристаллической модификации.

Наличие тетраэдрической упаковки подтверждается также проверкой по второму максимуму. Из чисто геометрических соображений следует, что в случае тетраэдра расстояние между двумя атомами кислорода $O - O^{I} = 1.62\sqrt{^8/_3} = 2.65$ Å. Это совпадает со значением r для второго максимума на кривой рис. 2. Расстояние между начальным и вторым атомом кислорода $O - O^{II}$ зависит уже от относительной ориентации тетраэдров $Si(O_4)_{^1/_2}$, и величина 4.5 Å, указанная на рис. 2, является только средним значением. Для $r > 6$ Å кривая радиального распределения быстро сглаживается. Первый небольшой максимум не соответствует каким-либо междуатомным расстояниям и возник вследствие невозможности точно построить кривую интенсивности при малых углах рассеяния.

ДОПОЛНЕНИЕ 2

ЗНАЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ

В результате химической реакции молекулы A и B, существующие до этого раздельно, образуют новую, единую систему AB с общими электронными оболочками.

Подобный процесс происходит далеко не при всяком столкновении. Наоборот, он является очень редким, так как тесное сближение A и B встречает сопротивление благодаря силам отталкивания. Вместе с тем как молекула A, так и молекула B до реакции находились в энергетически устойчивом состоянии, которому отвечали определенные формы потенциальной энергии W и соответствующие средние межатомные расстояния. Образование AB связано с изменением этих расстояний, равно как и вида кривой $W = f(r)$. Поэтому предварительно необходимо затратить дополнительную энергию на вывод молекул A и B из их состояния равновесия и перевода их на более высокие уровни энергии с образованием возбужденного состояния, как это схематически изображено на рис. 240. Подобный предварительный процесс возбуждения называется активацией, а требуемая для него энергия— энергией активации (u). Она может быть приобретена молекулой при ее столкновении с другой, более быстрой частицей, путем поглощения кванта света и т. д. Однако встреча возбужденных молекул не всегда приводит к реакции. Для этого еще должно быть соблюдено условие выбора энергети-

чески наиболее выгодного пути перехода, который осуществляется путем образования промежуточного состояния.

Рассмотрим пример образования активного центра с открытием двойной связи мономера при его встрече со свободным радикалом по типу $CH_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CH_2$[204].

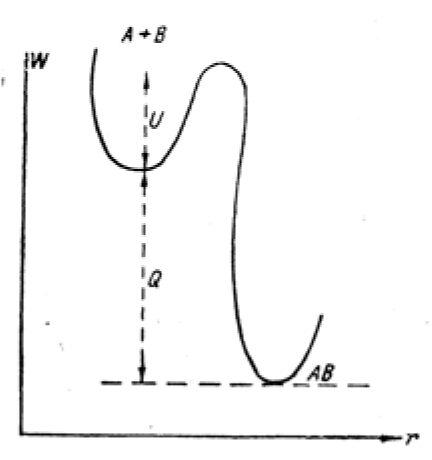


Рис. 240. Схема изменения энергии W системы при химической реакции.

По оси абсцисс отложено расстояние между атомами. Величина U отвечает энергии, которую нужно затратить для возбуждения системы, находившейся до этого в состоянии равновесия; Q — выражает тепловой эффект реакции перехода из состояния $A+B$ в состояние AB, обладающее меньшей свободной энергией (на величину Q); $Q+U$ отвечает энергии активации обратной реакции $AB \rightarrow A + B$. Соотношение вероятностей прямой и обратной реакций определяется как

$$\frac{A_1 e^{\frac{-u}{RT}}}{A_2 e^{\frac{-(+Q)}{RT}}},$$ где $\frac{A_1}{A_2}$ примерно равно 1.

При сближении обеих молекул начинает образовываться связь $CH_3—CH_2—CH_2$ с одновременным ослаблением связи $CH_2 = CH_2$. Этому способствуют силы притяжения между центрами CH_3 и $CH_2 = CH_2$, а противодействуют силы отталкивания и энергия связи $CH = CH_2$.

В начальной стадии реакции (G), когда связь $CH_2 = CH_2$ еще не затронута, энергия E_1 системы $CH_3 \overset{r_1}{\leftrightarrow} ... CH_2 \overset{r_2}{\leftrightarrow} = CH_2$ определяется энергией Br_2 связи $CH_2 = CH_2$ и энергией отталкивания Pr_1 между центрами CH_3 и $CH_2 = CH_2$, т. е. $E_1 = Br_2 + Pr_1$ (r_1 — расстояние между центрами CH_3 и $CH_2 = CH_2$).

В ходе реакции и изменении расстояний r_2 энергия Br_2 непрерывно меняется как функция r_1.

Энергия E_2 конечной стадии (E) реакции, отвечающая конфигурации $CH_3 - CH_2 - CH_2$, слагается из суммы энергий

Br_1 связи $-CH_3-CH_2$ при любом значении координаты r_2 и энергии Br_2 связи $-CH_2-CH_2$ при каждом значении координаты r_1.

В ходе реакции осуществляются и все промежуточные значения энергии системы.

Энергия отталкивания Pr_1, в зависимости от изменения расстояния r_1, вычисляется из уравнения

$$W = -\frac{3\alpha_1\alpha_2}{2r_1^6}\,\frac{J_1 J_2}{J_1 + J_2} + \frac{c}{r_1^n}\,. \qquad (72)$$

В этом уравнении W выражает собой значение потенциальной энергии. Оно слагается из энергии взаимодействия за счет сил Ван-дер-Ваальса (первый член правой части уравнения) и энергии сил отталкивания $\left(\frac{c}{r_1^n}\right)$. Образование промежуточного комплекса связано с переходом к взаимодействию на близких расстояниях. При этом превалирующую роль играют силы отталкивания. Поэтому практически только они и представляют интерес при подсчете. α_1 и α_2 обозначают поляризуемости обоих центров; J_1 и J_2 — их ионизационные потенциалы; n можно приравнять 9; c получается из условия $\frac{dW}{dr} = 0$ при $r_1 = r_a + r_b$, где r_a и r_b — радиусы обоих центров в условиях взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса.

Энергия связи как функция расстояния вычисляется по формуле Морзе

$$B_r = D\left[e^{-2b(r-r_0)} - 2e^{-b(r-r_0)}\right], \qquad (21)$$

где D — энергия диссоциации связи; r_0 — нормальное расстояние связи. Значение b в уравнении (21) дано на стр. 213. Для связи C—C и C=C, $b = 2\cdot10^8$.

Из обоих уравнений следует, что B_{r_1} и P_{r_1} являются функцией только расстояния. Все остальные члены представляют собой постоянные величины. Поэтому изменение энергии реагирующей системы может быть выражено в координатах расстояний r_1 и r_2.

Картину подобного изменения можно изобразить на плоскости в виде сечения эквипотенциальных поверхностей,

контуры которых определяются различным взаимным изменением расстояний r_1 и r_2, как это показано на рис. 241 для рассмотрений реакции $CH_3 + CH_2{-}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}$ $-CH_2-$.

Изображение эквипотенциальных энергетических поверхностей аналогично нанесению на карту горизонталей пере-

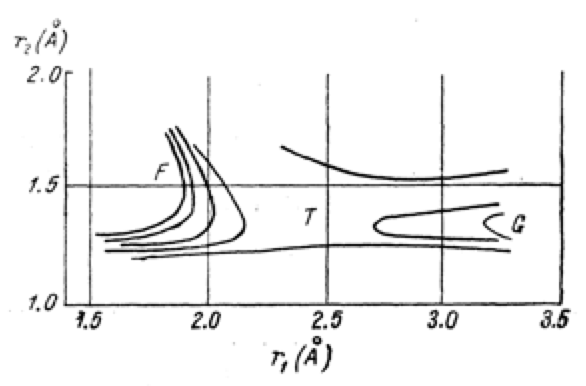


Рис. 241. Энергетические уровни, отражающие изменение потенциальной энергии как функцию межатомного расстояния системы

$$CH_3 \cdots \overset{r_1}{\longleftrightarrow} CH_2 \overset{r_2}{=} CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}.$$

(По Эвансу, Гергели и Симэну [204]).

По осям ординат отложены расстояния r_1 и r_2, которые служат мерой изменения энергии (остальные члены уравнения являются постоянными). G, T и F обозначают начальное, промежуточное и конечное состояния.

сеченной местности. Как видно из рис. 241, энергетически наиболее выгодным перевалом из „долины" G в „долину" F является переход через промежуточное состояние T. (Все остальные пути проходят по более высоким уровням). В состоянии T реагирующие молекулы образуют некоторый промежуточный комплекс, в котором расстояния CH_3-CH_2 и $CH_2{=}CH_2$ отличаются от нормальных. При этом из T промежуточный комплекс может либо перевалить в „долину" F с образованием $CH_3{-}CH_2{-}CH{-}$, либо скатиться обратно в G, распавшись снова на CH_3 и $CH_2{=}CH_2$.

Энергия, соответствующая высшей точке перевала T, выражает собой величину энергии активации u, отвечающую изменению свободной энергии при переходе в состояние промежуточного комплекса $u=u_0-Tds$.

При раскрытии двойной связи вычисление облегчается следующим упрощением. Энергия двойной связи $CH_2{=}CH_2$ зна-

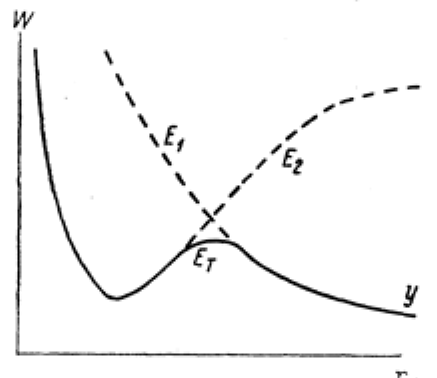


Рис. 242. Поперечное сечение энергетических поверхностей, представленных на рис. 241, в предположении постоянства расстояния r_2 в течение всего хода реакции.

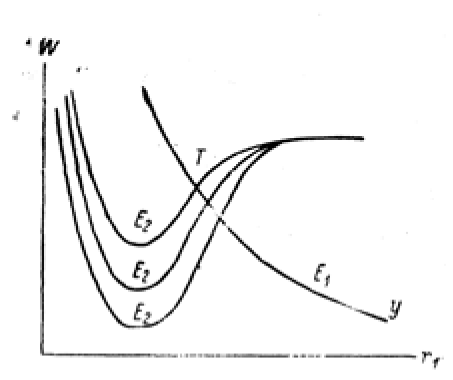


Рис. 243. Связь между теплотой реакции и энергией активации. (По Эвансу, Гергели и Симэну[204]).

E_1 — изменение энергии начального состояния; E_2 — конечного.

чительно больше, чем энергия одиночной $CH_3{-}CH_2$. Поэтому энергетически выгоднее стягивать одиночную связь, чем раздвигать двойную. Таким образом можно предположить, что в промежуточном состоянии T расстояние r_2 в комплексе $CH_3 \overset{r_1}{\longleftrightarrow} ... CH_2 \overset{r_2}{\longleftrightarrow} {=}CH_2$ остается неизменным и тем же самым (нормальным, $r_2=1.34$), что и в начальном состоянии G. Следовательно, изменение энергии по пути реакции может быть выражено в зависимости только от координаты r_1 (рис. 242).

На основании подобной схемы Эванс, Гергели и Симэн[204] вычислили для ряда случаев энергию активации центра, начинающего рост цепи, равно как и энергию образования

свободного радикала при передаче цепи. Результаты их вычислений приведены в табл. 19.

Таблица 19

Реакция	Вычисленная энергия активации u (в ккал)	Теплота реакции G (в ккал)
Образование начального центра роста цепи		
$CH_3 + CH_2{=}CH_2 \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}$	3.5	+36.4
$Cl + CH_2{=}CH_2 \rightarrow Cl{-}CH_2{-}CH_2{-}$	4.5	+30.4
$Br + CH_2{=}CH_2 \rightarrow Br{-}CH_2{-}CH_2{-}$	4.5	+21.4
$J + CH_2{=}CH_2 \rightarrow J{-}CH_2{-}CH_2{-}$	10.8	+ 6.2
$OH + CH_2{=}CH_2 \rightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}$	3.5	+39.1
Передача цепи		
$CH_3 + HCl \rightarrow CH_4 + Cl$	28.1	—20.7
$CH_3 + HBr \rightarrow CH_4 + Br$	20.0	— 6.9
$CH_3 + HJ \rightarrow CH_4 + J$	10.0	+ 9.2
$CH_3 + HOR \rightarrow CH_4 + OR{-}$	43.3	—28.4
$CH_3 + HCl \rightarrow CH_3Cl + H$	30.2	—23.2
$CH_3 + HBr \rightarrow CH_3Br + H$	24.2	—42.0
$CH_3 + HJ \rightarrow CH_3J + H$	21.2	—40.5

Из данных табл. 19 видно, что между теплотой реакции Q и энергией активации u образования начального центра, равно как и передачи цепи, имеется определенная зависимость, а именно: u тем меньше, чем больше значение Q. Эванс, Гергели и Симэн[204] иллюстрируют этот факт рис. 243, из хода кривых которого становится ясной связь между u и Q. Действительно, чем ниже глубина энергетической ямы по отношению к начальному состоянию G, т. е. чем больше Q,

тем ниже и точка пересечения кривых E_1 и E_2 по отношению к G, т. е. тем меньше энергия активации.

Багдасарьян[10] указывает, что в связи с уменьшением энтропии в результате полимеризации на 25—35 кал/град энтропийный член в выражении для изменения свободной энергии при 300° K составляет 7.5—10 ккал. Отсюда следует, что образование высокомолекулярных соединений возможно лишь для мономеров, теплота полимеризации которых не меньше 7.5—10 ккал (табл. 20).

Таблица 20[10]

Название мономера	Теплота полимеризации (в ккал)	Название мономера	Теплота полимеризации (в ккал)
Винилацетат	21.3	Метакриловая кислота	15.8
Метилметакрилат	18.7	Хлористый винилиден	14.3
Акриловая кислота	18.5	Изобутилен	12.8
Изопрен	17.9	Метилметакрилат	11.0
Бутадиен	17.9		
Винилцианид	17.3		
Стирол	16.1		

Из данных, приведенннх в табл. 20, видно, что значения теплот полимеризации действительно выше этой величины.

Разница в значениях Q у различных соединений, согласно Богдасарьяну, обусловлена двумя факторами: 1) потерей сопряжения при полимеризации (за счет исчезновения двойной связи); 2) внутримолекулярными натяжениями, возникающими в макромолекулах благодаря взаимодействию боковых заместителей в полимерной цепи.

В заключение этого раздела следует еще остановиться на значении предэкспоненциального множителя A в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции $K=Ae^{\frac{u}{RT}}$.

Согласно статистической теории, A выражает собой произведение числа столкновений молекул в секунду (z) на некоторый множитель x, выражающий собой вероятность вступления в реакцию активированной молекулы. Иначе говоря, введение в A так называемого стерического фактора x обозначает, что не каждая активированная молекула вступает в реакцию. Этому препятствуют некоторые стерические ограничения, например необходимость установления определенной взаимной конфигурации электронных оболочек в момент встречи.

Для бимолекулярных реакций $z=10^{14}$ см^3/моль·сек.

Действительно, число столкновений в секунду равно

$$z=\sqrt{\frac{2}{2}}\,\pi r^2 v n_1 n_2,$$

где r — средний радиус молекул 1 и 2;
n_1 и n_2 — их число в 1 см^3;
v — средняя скорость.

Вводя вместо v его значение $v=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$, где $M=\frac{M_1+M_2}{M_1M_2}$ — средний молекулярный вес молекул, получаем

$$z=2\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{RT}{M}}\,r^2 n_1 n_2.$$

Подставляя значения $M=10^2$ г, $T=310^0$, $r=5\cdot10^{-8}$ см, $R=8.3\cdot10^7$ эрг и заменяя n концентрацией $C=\frac{1000\,n}{N}$ в 1 литре, получаем $z=10^{11}$ л/моль/сек, или $z=10^{14}$ см^3/моль·сек.

Согласно теории промежуточного комплекса, энергия активации характеризуется изменением свободной энергии при образовании промежуточного комплекса, т. е. константа скорости реакции выражается как $K=\nu_0 e^{\frac{-(u_0-TS)}{RT}}$. При $\nu_0=$

$=5 \cdot 10^{13}$ кол. в 1 сек. и стерическом факторе $x=1$ значения z и $\nu_0 e^{\frac{s}{R}}$ совпадают в обоих уравнениях, если энтропия активации $S \simeq 1$ кал/град·моль. Опыт показывает, что основное количество химических реакций отвечает значению $A=10^{14}$ см³/моль·сек $=10^{11}$ л/моль·сек, т. е. условию $x=1$ и $S=1$ кал/град·сек. Однако встречаются также и медленные реакции, у которых $A<10^{11}$ л/моль·сек. К их числу относятся процессы полимеризации. Так, например, при полимеризации стирола $x=10^{6}$.

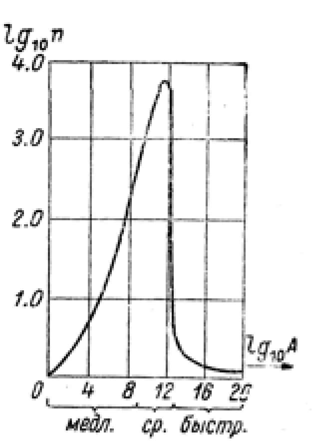


Рис. 244. Статистическая кривая значений предэкспоненциального множителя A для различных реакций. (По Марку и Раффу [138]).

По оси абсцисс отложен lg A, по оси ординат — логарифм числа n реакций, у которых наблюдалось данное значение A.

Известны также и быстрые реакции, у которых

$$A>10^{11} \text{ л/моль·сек.}$$

Иллюстрацией сказанному служит рис. 244. Случай, соответствующий $A<10^{11}$, понятен. Он обусловлен стерическими ограничениями. Гораздо труднее объяснить возможность существования реакции, в которой $A>10^{11}$ л/моль·сек. Для этого предложен ряд гипотез. Смысл их сводится к тому, что активный комплекс существует гораздо дольше, чем время между двумя столкновениями. Это может быть связано, например, с замедленным перераспределением вибрационной энергии в ротационную и трансляционную. Действительно, изучая поглощение и рассеяние ультразвуковых волн в газах, Эйкен показал, что необходимо 10^4—10^5 столкновений для перехода кванта колебательной энергии (N_2, NO_2 и т. п.) в трансляционную.

Большое значение A отвечает также тому, что активный центр не разрушается при реакции и может вызвать образование нового центра, т. е. случаю цепной передачи активации.

ДОПОЛНЕНИЕ 3

ПРИРОДА НЕНАСЫЩЕННЫХ СВЯЗЕЙ

При изучении механизма образования активных центров необходимо остановиться на самом понятии „двойная связь".

Рассмотрим вначале случай обычной одиночной связи C—C между углеродными атомами. По современным представлениям, ей отвечает наличие двух общих электронов, спины которых антипараллельны друг другу. Этому соответствует некоторая σ-функция распределения зарядов с коаксиальной симметрией по отношению к прямой, соединяющей оба ядра, расстояние между углеродными атомами для C—C-связи $r = 1.547$ Å и энергия диссоциации $D = 72$ ккал. Вокруг такой одиночной связи возможно вращение.

При двойной связи добавляется еще пара общих электронов с иной, так называемой π-функцией распределения плотности зарядов между ядрами C—C и плоскостью симметрии, перпендикулярной к плоскости σ-электронов. Так, например, у этилена минимальная потенциальная энергия отвечает условию, при котором оба углерода и все четыре водорода расположены в одной плоскости, причем максимум функции распределения зарядов π-электронов лежит в перпендикулярной плоскости. Максимум их плотности зарядов расположен дальше от ядер C=C, чем у σ-электронов. Это указывает на то, что π-электроны слабее связаны с ядрами, чем σ-электроны. Они легче смещаются относительно друг

друга, обусловливая большее значение поляризуемости и молекулярной рефракции ненасыщенных соединений.

Спины π-электронов могут находиться как в параллельном, так и в антипараллельном положении. Во втором случае оба электрона образуют ковалентную связь, аналогично σ-электронам. Однако энергия диссоциации связи изменена за счет π-электронов меньше, чем за счет σ-электронов, и равна

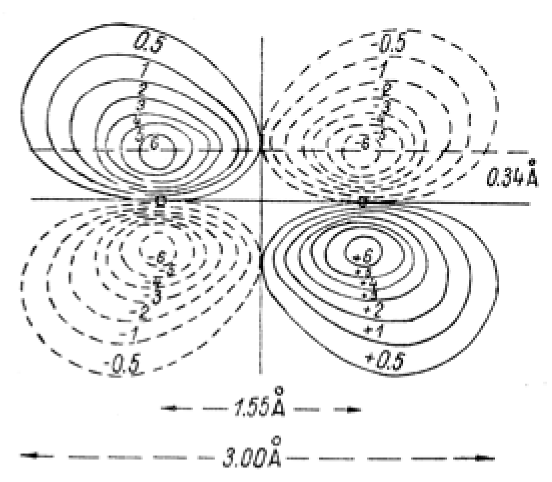


Рис. 245. Плотность распределения электронного облака при открытой форме π-электронов [138].

примерно $D_\pi = 40$ ккал/моль. Наличие этой дополнительной связи вызывает уменьшение средних расстояний между атомами углерода и отсутствие вращения около двойной связи.

Параллельное расположение спинов вызывает силы отталкивания и отвечает открытию двойной связи (рис. 245). Это состояние проявляется в возникновении парамагнетизма, в то время как первой закрытой форме отвечают лишь диамагнитные свойства молекул с взаимным насыщением антипараллельных спинов (рис. 246).

Символическое изображение двойной связи близко к тому, которое предложил Люис, а именно:

1) для закрытой формы $>\underline{C\cdots C}<$ или $>C\,\vdots\,C<$; $(\downarrow\uparrow)(\downarrow\uparrow)$;

2) для открытой формы $>\overset{|}{C}-\overset{|}{C}<$ или $>C\,\vdots\,C<$; $(\downarrow\uparrow)(\downarrow\uparrow)$.

Подобная схематизация является, конечно, формальной и может рассматриваться как удобный прием изображения связей. Однако она довольно верно передает сущность явления ненасыщенности.

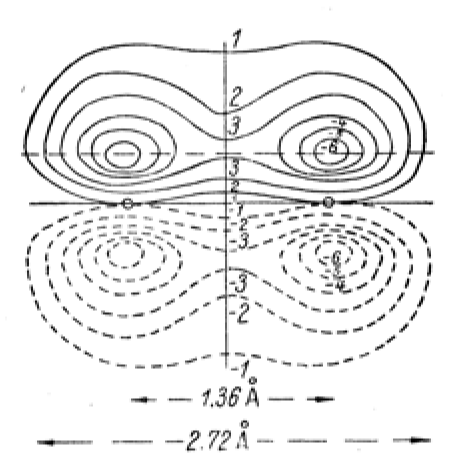


Рис. 246. Плотность распределения электронного облака при закрытой форме π-электронов [138].

Опыт показал, что структурные формулы, предложенные химиками, хорошо отображают истинное пространственное расположение молекул. Так, например, обстоит дело с изображением бензола в виде шестиугольника, жирных кислот в виде зигзагообразных палочек и т. п. Но, пожалуй, наиболее замечательной иллюстрацией сказанному служат последние опыты Мюллера [154]. Он сконструировал чрезвычайно простой тип электронного микроскопа, который схематически изображен на рис. 248. Тонкая вольфрамовая проволока *А* помещалась внутрь эвакуированной стеклянной сферы *Б*, внутренняя поверхность которой покрыта флуоресцирующим составом. В непосредственной близости от этой поверхности устанавливалась металлическая сетка *В*. Между проволокой и сеткой прокладывалось постоянное электрическое поле (10 киловольт), как это показано на рис. 248, обусловливающее холодную электронную эмиссию с конца проволоки. Поток электронов, попадая на флуоресцирующую поверхность, вызывал ее свечение. Если вблизи конца проволоки поместить какой-либо предмет *Г*, то на флуоресцирующей поверх-

ности получается его теневое изображение, увеличенное в отношении радиуса сферы к радиусу закругления конца проволоки.

На конец проволоки напылялся мономолекулярный слой фталоцианина меди. Наличие этих молекул снижало работу выхода, что приводило к преимущественной холодной эмиссии в местах их расположения. Вырванные полем электроны

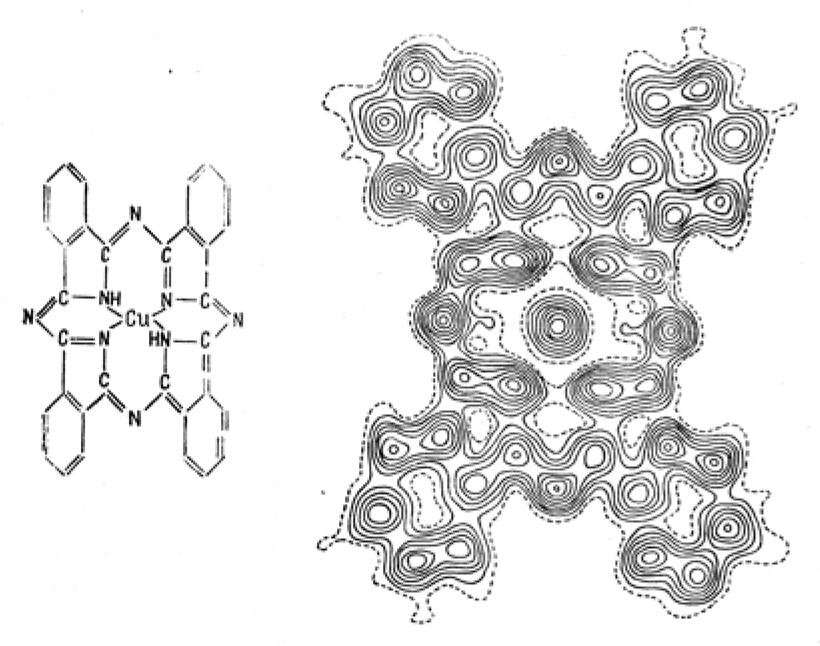


Рис. 247. Сравнение структурной химической формулы и плотности распределения электронов во фталоцианине меди [154].

попадали на флуоресцирующий экран и вызывали его свечение, довольно точно отображая форму молекул фталоцианина. На рис. 247 слева представлена структурная формула фталоцианина меди, а справа плотность распределения электронного облака, согласно рентгенографическим измерениям. На рис. 249 помещена фотография молекул этого соединения, полученная при помощи электронного микроскопа Мюллера. Как видно из рис. 247 и 249, все три картины близко совпадают друг с другом.

На рис. 250, *а* изображено поперечное сечение функции распределения плотности зарядов, отвечающих π-электронам этилена. Сечение сделано вдоль прямой, отстоящей на расстоянии 0.3 Å от линии, соединяющей ядра обоих атомов C.

Как видно из рис. 250, при закрытой форме функция спадает внутрь медленнее, чем при открытой, что отвечает большей силе взаимодействия. Вместе с тем в случае открытой возбужденной связи спадание кривой наружу происходит более плавно. Это облегчает взаимодействие с электронными оболочками других молекул.

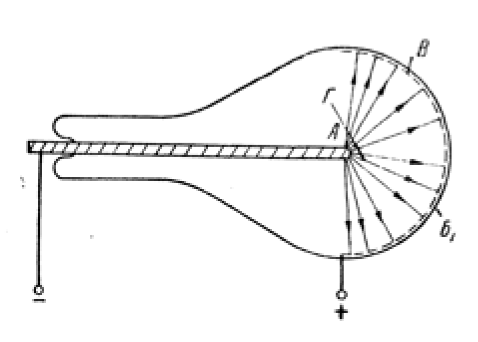


Рис. 248. Электронный микроскоп Мюллера [154] (схема).

Тройная связь характеризуется появлением еще одной пары слабо связанных и легко поляризующихся π-электронов. Максимальная плотность распределения их зарядов находится на еще больших расстояниях при энергии связи, равной примерно 25 ккал. Спины этих электронов тоже могут находиться как в параллельном (возбужденном), так и антипараллельном (нормальном) состояниях. Среднее расстояние между атомами C≡C еще меньше, чем при C=C; для ацетилена $r = 1.19$ Å.

На рис. 251 изображено изменение потенциальной энергии для всех трех типов связей.

Энергия связи D между атомами органических соединений определяется различными способами. Одним из основных является термохимический метод, основанный на измерении теплот сгорания. По закону Гесса, тепловой эффект не зависит от пути процесса, поэтому теплоты сгорания и образования являются аддитивными величинами. Исходным пунктом служит теплота образования метана CH_4, которая равна 392 ккал/моль, т. е. на каждую равноценную друг другу связь CH приходится по 98 ккал/моль. Она получается

вычитанием теплоты сгорания метана из суммы теплот сгорания четырех грамм-атомов водорода и одного грамм-атома газообразного углерода.

Так же определяется теплота образования этана $H_3C—CH_3$, равная 672 ккал/моль. На шесть CH-связей приходится $98 \times 6 = 588$ ккал. Разница $672.0 - 588 = 84$ ккал/моль отвечает теплоте образования или энергии связи C—C.

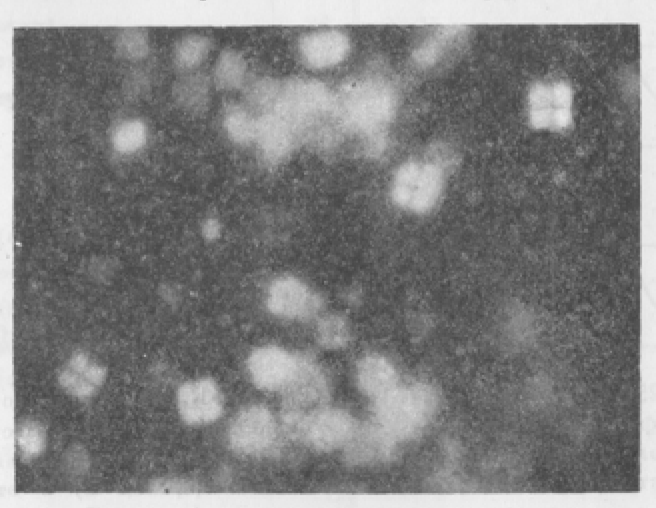


Рис. 249. Снимок молекулы фталоцианина меди, сделанный при помощи электронного микроскопа Мюллера [154].

Измеряя теплоты сгорания двух соединений, полученных заменой H на соответствующие радикалы, определяют энергии связи этих радикалов. Результаты подобных определений сведены в ряде таблиц физико-химических констант. В табл. 21 приведены значения D для некоторых связей.

Следует отметить, что функция распределения плотности электронного облака всех трех связей зависит от соседних радикалов, так как электронные оболочки соседей находятся в тесном взаимодействии. Поэтому энергия связи и, следовательно, расстояния между углеродными атомами для одного

и того же рода связи различны для разных соединений (рис. 252).

При наличии в молекуле различных связей в табл. 22 пунктиром показана связь, которой отвечает соответствующее межатомное расстояние.

На рис. 252 по оси абсцисс отложен порядок связи. В качестве единицы для одиночной связи принято расстояние

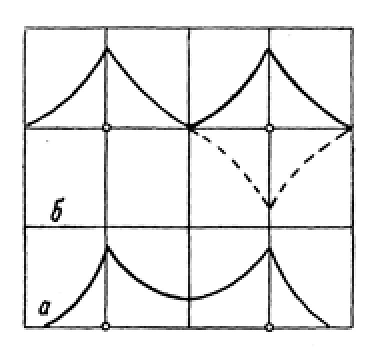


Рис. 250. Поперечное сечение функции распределения электронного облака π-электронов этилена[138].

а — закрытая форма; *б* — открытая форма.

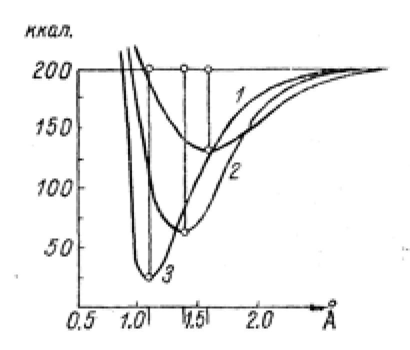


Рис. 251. Изменение потенциальной энергии с расстоянием для ацетилена (кривая *1*), этилена (кривая *2*) и этана (кривая *3*).

$CH_3—CH_3$ в этане, для двойной связи $CH_2{=}CH_2$ в этилене и для тройной $CH{\equiv}CH$ в ацетилене. Порядок связи, отвечающий остальным соединениям, т. е. положение по оси абсцисс, выражается в долях от этих расстояний.

Как видно из рис. 252 и табл. 22, имеется непрерывная гамма расстояний между типичной одиночной (этановой) и двойной (этиленовой) связями. Это обусловливается влиянием поля окружающих соседей, которое может быть очень велико. Так, например, расстояния r одиночной связи в диметилацетилене и диацетилене очень близки к расстояниям, отвечающим типичной двойной связи, и сильно отличаются от r одиночной связи этана.

Таблица 21

Энергия ковалентной связи D (в ккал/моль) при 25° Ц

Связь	D	Связь	D
H—H	103.4	N—H	83.7
C—H	98	O—H	110
C—C (этан)	84	S—H	87.5
C=C (этилен)	145,5	H—Cl	102.7
C≡C (ацетилен)	195	H—Br	87.4
N—N	20	H—J	71.4
N≡N	170	C—Cl	66.5
O=O	96	C—Br	54
C—O (алифатические эфиры)	70	C—J	45.5
		Si—O	89.3
C=O (альдегиды)	149	Si—Si	60.9
C=O (кетоны)	152	Si—Cl	85.8
C—N (амины)	48.6	Si—J	69.3
C≡N	150	C≡N	150
C—S (тиоэфиры)	54.5	Si—Br	51.1
C=S	103	Si—H	75

Вместе с тем из табл. 22 видно, что расстояния r изменяются по мере замены водорода этана другими радикалами.

В соответствии с этим изменяется и энергия межатомной связи D, так как между D и r имеется прямая зависимость (рис. 253 и 254).

На первый взгляд может показаться непонятной причина, обусловливающая стремление ненасыщенных соединений насытить свободную валентность. Действительно, случай двойной и тройной связи отвечает более глубокой потенциальной яме, атомы углерода взаимодействуют на более близких расстояниях и связаны друг с другом бóльшими силами, чем при одиночной связи. Однако нетрудно видеть, что при подобных реакциях насыщения происходит

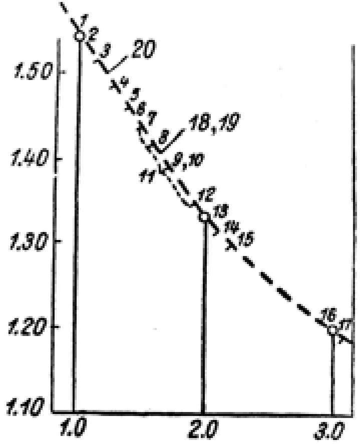


Рис. 252. Кривая „порядка“ связи для различных соединений углерода. (По Марку и Раффу [138]).

По оси ординат отложено расстояние между углеродами, по оси абсцисс порядок связи. Название соединений помещено под теми же номерами в табл. 22.

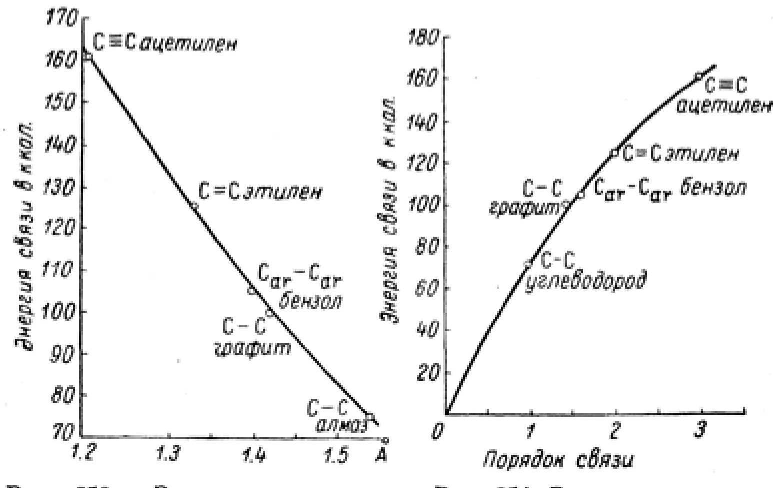


Рис. 253. Зависимость между энергией связи и междуатомными расстояниями. (По Фоксу и Мартину [189]).

По оси абсцисс отложено расстояние между атомами углерода.

Рис. 254. Зависимость между энергией связи и порядком связи. (По Фоксу и Мартину [189]).

Таблица 22[138]

№ соедин. на рис. 256	Название соединения	Структурная формула	Расстояние между углеродами по связи, указанной пунктиром (в Å)
1	Этан	$CH_3—CH_3$	1.547
2	Изобутан	$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$	1.53
3	Изопентан	$(CH_3)_2CH—CH_2—CH_3$	1.48
4	Дифенил	$C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$	1.48
5	Бутадиен	$CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$	1.46
6	Метилацетилен	$CH_3—C{\equiv}CH$	1.46
7	Стильбен	$C_6H_5—CH{=}CH—C_6H_5$	1.44
8	Графит	$—C—C—C—C—C—$	1.42
9	Стирол	$C_6H_5—CH{=}CH_2$	1.44
10	Бензол	$CH{=}CH$, CH, $CH—CH$, CH (кольцо)	1.393
11	Полиены	$—CH_2—CH{=}CH—CH_2—CH{=}CH—CH_2—$ (1.43)	1.345
12	Бутадиен	$CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$	1.35

Таблица 22 *(продолжение)*

№ соедин. на рис. 256	Название соединения	Структурная формула	Расстояние между углеродами по связи, указанной пунктиром (в Å)
13	Этилен . . .	$CH_2{=}CH_2$	1.335
14	Аллен	$CH_2{=}C{=}CH_2$	1.31
15	Недокись углерода .	CO=CO=CO	1.30
16	Ацетилен . .	CH≡CH	1.20
17	Диацетилен .	CH≡C—C≡CH	1.19
18	Диметилацетилен . . .	CH_3—C≡C—CH_3	1.38
19	Диацетилен .	CH≡C—C≡CH	1.36
20	Циклопентан	CH<(CH—CH, CH—CH)	1.48

выигрыш в общей энергии. Например, образование димера из двух мономерных молекул отвечает разрыву двух связей с π-электронами, на что затрачивается в сумме около 100 ккал. Вместо них в димере образуются две нормальные σ-связи, что отвечает выделению 140 ккал. Таким образом при полимеризации ненасыщенных соединений с двойной связью при замещении каждой двойной связи на одиночную выделяется теплота реакции $D=20$ ккал/моль.

Действительно, переход от сил Ван-дер-Ваальса к химическим приводит к сокращению соответствующих расстояний примерно от 4 до 2.57 Å. Это значительно больше, чем увеличение расстояний, происходящих вследствие замены двойной

($r = 1.34$ Å) или тройной ($r = 1.12$ Å) связи на одиночную ($r = 1.57$ Å). Поэтому полимеризация всегда сопровождается значительной усадкой материала, и одним из наиболее удобных и чувствительных методов кинетики полимеризации является определение изменения объема реакционной смеси. Этот метод позволяет непрерывно следить за скоростью убывания количества непрореагировавшего мономера.

В заключение следует отметить, что значения энергии связей D для C—C, C=C и C≡C, помещенные в табл. 21 и определяемые из рис. 252, 253 и 254, отличаются друг от друга. Расхождения в значениях D, получаемых разными авторами, обусловлены в основном неточностью определения теплоты испарения углерода. В табл. 21 помещены последние данные, взятые из работы Богдасаряна (напечатанной в ЖФХ, *24*, 1926, 1950). Чертежи рис. 252, 253 и 254 скопированы с оригиналов.

ДОПОЛНЕНИЕ 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ

Основным отличием строения высокомолекулярных соединений от простых веществ является большая величина макромолекул, как это и следует из самого названия. Наличие длинных полимерных цепей обусловливает и особые свойства этих гигантских образований. Поэтому важной характеристикой полимеров является значение их молекулярного веса M.

Как уже говорилось, кинетика поликонденсации и полимеризации вызывает появление значительной полидисперсности. Таким образом можно говорить только о некоторой средней степени полимеризации $\overline{P}$. Однако это понятие далеко не полностью характеризует свойства полимера. Одно и то же значение $\overline{P}$ может отвечать совершенно различным соотношениям в содержании низко- и высокомолекулярных фракций. Поэтому необходимо знать функцию распределения молекулярных весов. Обычно экспериментально изучают так называемую весовую функцию распределения $m_p = f(P_2)$, указывающую, какое число граммов m_p каждой данной степени полимеризации P содержится в одном грамме вещества.

Для определения $m_p = f(P)$ поступают следующим образом. Вначале производят фракционирование полимера, т. е. разделение его на фракции, отвечающие разным молекулярным весам. Это достигается путем последовательного осаждения при использовании уменьшения растворимости макромолекул по мере возрастания их P.

В настоящее время принята следующая методика.

Взвешенное количество полимера растворяют так, чтобы концентрация раствора не превышала 0.5—1%. Затем к раствору приливают по каплям жидкость, в которой полимер полностью не растворим. Например, к раствору полистирола в бензоле прибавляют метиловый спирт или ацетон. После появления мути добавляют, при постоянном помешивании, еще несколько миллилитров осадителя и нагревают, продолжая размешивать до полного растворения осадка. Раствор охлаждают до первоначальной температуры и дают осесть вновь выделившемуся при этом осадку. Выпавший полимер отфильтровывают и промывают осадителем. К оставшемуся раствору опять прибавляют осадитель до начала выпадения новой порции полимера с выделением все более и более растворимых фракций, отвечающих уменьшающимся значениям M. Полученные осадки взвешивают и тем или иным методом определяют их молекулярные веса.

Кривая функции распределения молекулярных весов внутри каждой узкой фракции является довольно симметричной и по своему виду близка к гауссовой кривой. Поэтому в первом приближении можно считать, что одна половина весового количества каждой фракции отвечает степени полимеризации меньшей, а вторая большей, чем P. Таким образом, суммируя весовые количества (соответствующие разным фракциям, начиная от наименьших значений P) и прибавляя к ним половинные количества каждой последующей и предыдущей фракций, можно получить интегральную кривую функции распределения P (кривая *1* рис. 255). Поясним это на примере табл. 23.

В табл. 23 первая графа содержит перечисление номеров фракций полистирола, начиная от самого малого значения $\overline{P}$. Во второй графе помещено весовое процентное содержание различных фракций. Третья графа представляет собой результат суммирования весов отдельных фракций по вышеуказанному методу, а именно: первому номеру отвечает половинное значение веса первой фракции. Следующее число

3.5 является суммой веса первой фракции (2.5) и половины веса следующей фракции (2:2=1). Соответственно третье число 8.65 получается суммированием 3.5 с половинным весом предыдущей фракции (2:2=1) и половинным весом последующей (8.3:2=4.15), т. е. в виде суммы 3.5+1+4.15=8.65. Аналогично получена следующая цифра 15.6 = 8.65 + 4.15 + 2.8 (5.6:2), и т. д. Очевидно, что полное суммирование должно дать значение, равное 100. Разница между этой величиной и полученным экспериментальным значением 97.95 обусловлено суммарной ошибкой за счет потерь при определении весов разных фракций, а также благодаря наличию растворимых низкомолекулярных составных частей.

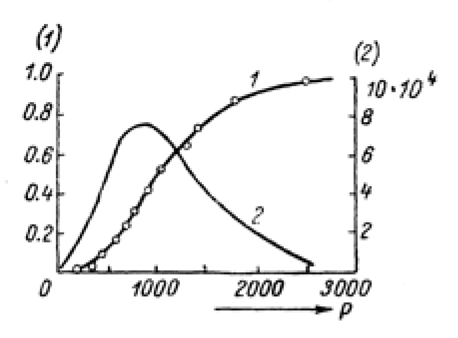


Рис. 255. Функция распределения молекулярных весов полистирола. (По Шульце[202]).

По оси абсцисс отложена степень полимеризации *P*. По оси ординат слева (*1*) нанесены значения для каждой фракции интегральной кривой *1*, в соответствии с третьей графой табл. 23; по оси ординат справа (*2*) отложены значения дифференциальной кривой *2*, полученной путем дифференцирования кривой *1*. Кривая *2* выражает весовую функцию распределения молекулярных весов.

Наконец в последней графе табл. 23 приведены значения средней степени полимеризации каждой фракции. Интегральная кривая *1* (рис. 255) строится по точкам третьего и четвертого столбцов. Весовая функция распределения $m_p = f(P)$ (кривая *2*) находится дифференцированием кривой *1*, т. е. путем определения наклонов касательных к отдельным точкам кривой *1*. Результаты получаются тем ближе к истинной кривой, чем больше число фракций, на которые разделен полимер. (Обычно стараются получить 10—20 фракций.)

Более точные результаты достигаются путем изучения функции распределения внутри отдельных фракций. Общая кривая $m_p = f(P)$ получается суммированием площадей, от-

Таблица 23

Результаты фракционирования одного из полимеров (по Шульце [202]).

№ фракции	Весовое процентное содержание фракций	Значение каждой фракции на интегральной кривой	Соответствующее значение степени полимеризации P
1	2.5	1.25	153
2	2.0	3.5	335
3	8.3	8.65	400
4	5.6	15.6	565
5	5.2	21.0	620
6	13.3	30.25	710
7	7.5	39.65	910
8	12.8	50.8	990
9	13.6	64.0	1280
10	5.5	73.55	1390
11	19.6	86.2	1760
12	4.1	97.95	2480

вечающих разным фракциям. Это особенно удобно осуществить при помощи ультрацентрифуги, дающей возможность найти форму функции распределения непосредственно из седиментационных данных (см. стр. 406—407).

Определение молекулярных весов производится различными методами, которые подробно описаны в ряде работ. Поэтому мы осветим только общие положения.

Химические методы определения молекулярных весов основаны на сравнении числа конечных групп мономера и полимера.

Поясним это на примере реакции поликонденсации с образованием полиэфиров дикарбоновых кислот с гликолями, например фталевой кислоты с глицерином:

$$[C_6H_4(COOH)_2]_n + [HOCH_2CH_2OH]_n \rightarrow$$
$$\rightarrow HOOC[C_6H_4COOCH_2CH_2]_nOH + \ldots,$$

где n — целое число, отвечающее числу мономерных звеньев фталевой кислоты и этиленгликоля, входящих в состав различных макромолекул полидисперсного полимера.

Карбоксильные группы COOH и гидроксильные радикалы OH остаются только на концах полимерных цепей. Поэтому их тем меньше, чем выше молекулярный вес полученного полимера. Это позволяет по числу свободных радикалов COOH и OH найти средний молекулярный вес вещества.

Аналогичным образом $\overline{P}$ белков и синтетических полиамидов определяется по концентрации свободных аминогрупп. Однако при большой степени полимеризации концентрация групп так мала, что химический метод становится неприменим и может привести к ошибкам. Так, например, Гарриес считал, что натуральный каучук представляет собой кольчатый полимер, так как в нем не удавалось обнаружить концевые двойные связи (или эквивалентный им по химической активности трехвалентный углерод). Однако позднее было показано, что точность современных методов недостаточна для обнаружения подобных конечных ненасыщенных радикалов. Этому препятствует их ничтожная концентрация в связи с огромным значением молекулярного веса. Трудность анализа усугубляется также большим содержанием двойных связей в основной цепи макромолекул каучука.

Из старых физических способов широкое применение получил осмотический метод. Согласно известному уравнению Вант-Гоффа, осмотическое давление $\pi = \frac{RTC}{M}$, где C — концентрация, а M — молекулярный вес.

(Обычно π выражается в атмосферах и C в граммах на миллилитр раствора. Оно пропорционально числу молекул в единице объема).

В растворах полимеров пропорциональность между M и C нарушается. Поэтому для получения надежных данных приходится производить измерения π при разных концентрациях и экстраполировать полученные значения $\frac{\pi}{C}=f(C)$ к нулю, т. е. пользоваться уравнением

$$\lim_{C \to 0} \frac{\pi}{C}=\frac{RT}{M}. \quad (73)$$

Недостатком этого метода является неточность экстраполяции в связи с криволинейностью зависимости $\frac{\pi}{C}=f(C)$. При небольших же концентрациях π очень мало и его трудно измерить. Так, например, осмотическое давление 0.05%-го раствора полимера при $P=10^5$ равно $\pi=1$ мм, а при $C=$ $=0.01\%$ $\pi=0.2$ мм водяного столба.

В последнее время часто пользуются формулами Хаггинса[191], которые выведены в предположении статистической закономерности взаимного расположения отдельных звеньев макромолекулы. Задача сводится к определению возможных размещений звеньев частицы по ячейкам по отношению к предыдущим с учетом того, что каждое следующее звено должно занимать ячейку, примыкающую к месту, занятому предшествующим.

Это ограничение, связанное с наличием полимерной цепи, требует определенного свободного объема для каждой цепочки, в котором могут осуществиться всевозможные конфигурации. В концентрированных растворах для этого нехватает пространства. Макромолекулы принуждены расталкивать друг друга, что вызывает появление своего рода внутреннего давления.

Пользуясь указанными положениями, Хаггинс получил следующее выражение для активности полимерного раствора

$$\frac{\ln F-\ln V_1}{V_3}-1=\frac{V_2}{V_4}+\mu V_3, \quad (74)$$

где V_1 и V_2 — молярные объемы, а V_3 и V_4 — доли общего объема полимера и растворителя; μ — постоянная, значение которой определяется отступлением от полного беспорядка во взаимном расположении соседних члеников, т. е. она характеризует кор-

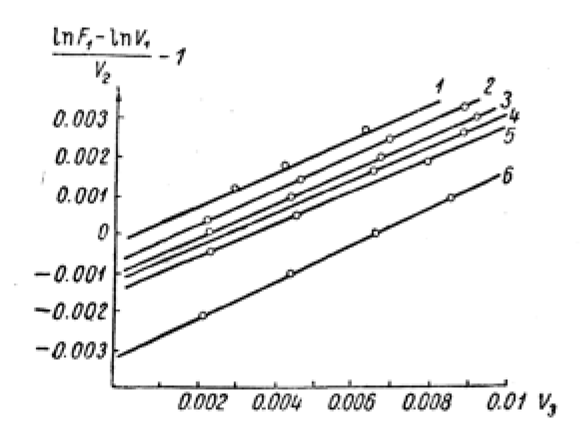


Рис. 256. Зависимость $\frac{\ln F - \ln V_1}{V_2} - 1 = \frac{V_1}{V_2} + \mu V_2$ для растворов натурального каучука разного молекулярного веса. (По Хаггинсу [101]).

Наклон прямых определяется значением постоянной μ.

Кривые:

1	отвечает	молекулярному	весу	395 000 ($\mu = 0.44$);
2	"	"	"	130 000 ($\mu = 0.45$);
3	"	"	"	132 000 ($\mu = 0.43$);
4	"	"	"	83 000 ($\mu = 0.43$);
5	"	"	"	68 000 ($\mu = 0.42$);
6	"	"	"	32 000 ($\mu = 0.46$).

реляцию между звеньями внутри макромолекулы. μ зависит также от теплоты смешения молекул полимера и растворителя. Последняя величина мала, и ее влияние на μ у неполярных веществ незначительно. Таким образом μ связано в основном с корреляцией звеньев цепи. Значение μ можно определить из наклона прямых рис. 256.

Пользуясь зависимостью $F = \frac{\pi V_1}{RT}$, разлагая в ряд $\ln V_1 = \ln(1 - V_2)$, подставляя полученные значения в уравнение (74) и деля обе его части на v_1, получаем

$$\frac{\pi}{V_2} - \frac{RTV_2^2}{3V_1} = \frac{RT}{V_2} + \frac{RT}{V_1}\left(\frac{1}{2} - \mu\right)V_2. \tag{75}$$

(Отбрасываются члены разложения в ряд выше третьего).

Подставляя вместо объемов V_1 и V_2 отношение концентрации C_1 и C_2 к удельным весам d_1 и d_2, деля обе части уравнения на d_1 и заменяя V_1d_1 и V_2d_2 на молекулярные веса: растворителя M_1 и полимера M_2, — приходим к окончательному уравнению

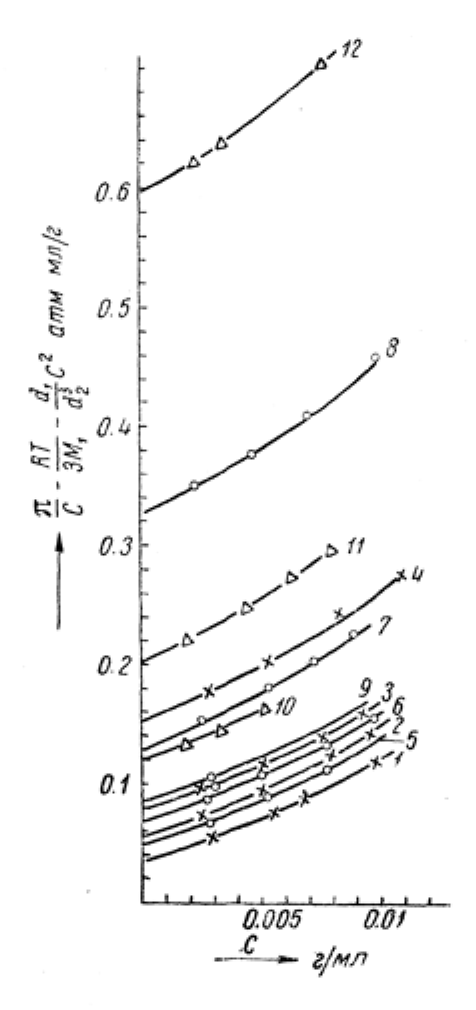
$$\frac{\pi}{C_2} - \frac{RTd_1}{3Md_2^3}C^2 = \frac{RT}{M^2} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^3}\left(\frac{1}{2} - \mu\right)C. \tag{76}$$

Это выражение сохраняет примерно линейную зависимость при значительных концентрациях полимера. Поэтому его легче экстраполировать к нулю, чем уравнение (73). Однако, как правильно заключает Флори, ввиду остающейся все же необходимости экстраполирования, а также благодаря совпадению обоих уравнений при малых концентрациях ($C \to O$), применение более точного, но и более сложного уравнения (76) часто бывает излишним. Экспериментально отмечено, что использование смеси двух растворителей приводит к получению более плавных кривых $\frac{\pi}{C} = f(C)$, что облегчает их обработку.

На рис. 257 и 258 изображены результаты измерения M полиизобутилена и синтетического каучука, иллюстрирующие применение формул (73) и (76).

Осмотический метод позволяет находить численные значения молекулярных весов, не требуя сложной аппаратуры. Поэтому он получил широкое распространение и является основным при установлении констант в методе определения молекулярных весов по вязкости растворов, дающем лишь относительные значения. В связи с этим в тексте приводится

более подробное описание современного осмометра и методики работы с ним (см. статьи Жукова, Поддубного и Лебедева[65, 66]).



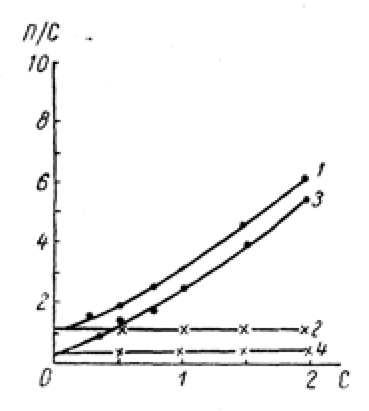


Рис. 258. Зависимость осмотического давления от концентрации C растворов полиизобутилена, фракционированного до разных значений M. (По Флори[187]).

Кривые 1 и 2 отвечают одной и той же фракции при растворении в циклогексане и бензоле; кривые 3 и 4 отвечают другой фракции, то же при растворении в циклогексане и бензоле. Из графика видно, что в обоих растворителях экстраполяция к нулю кривых каждой фракции даст одни и те же значения ординаты, а значит и M.

Рис. 257. Зависимость осмотического давления бензольного раствора фракционированного бесстержневого натрий-бутадиенового каучука в разных растворителях от концентрации C. (По Жукову, Поддубному и Лебедеву[65]).

Кривые 1, 2, 3 и 4 (образец полимеризован при 20° Ц) отвечают разным фракциям с молекулярными весами: $M = 730\,000$, $446\,000$, $330\,000$ и $162\,000$; кривые 5, 6, 7 и 8 (образец полимеризован при 40° Ц) отвечают фракциям с $M = 525\,000$, $356\,000$, $192\,000$ и $75\,000$; кривые 9, 10, 11 и 12 (образец полимеризован при 60° Ц) отвечают фракциям $M = 300\,000$, $206\,000$, $122\,000$ и $41\,000$.

Осмометр (рис. 259 и 260) состоит из двух массивных пластин *П* и *П'* из хромированной латуни, служащих осмотическими

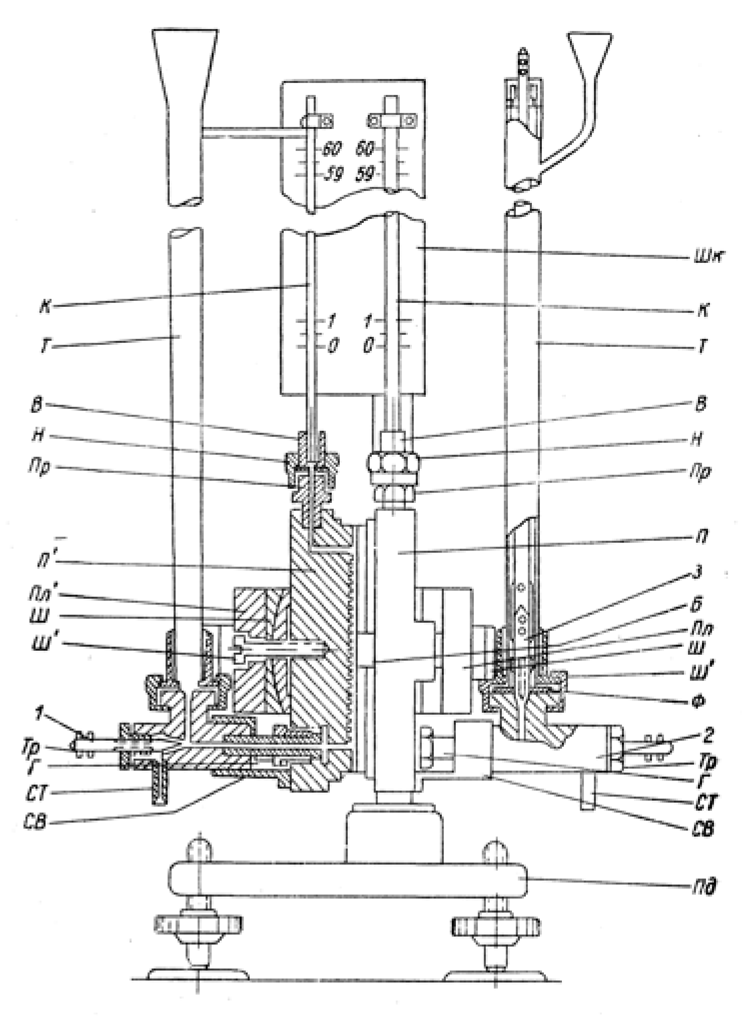


Рис. 259. Общий вид осмометра, применявшегося Жуковым, Поддубным и Лебедевым [66]. Объяснение в тексте.

полуячейками, соединенных болтами *Б*, проходящими через отверстия по краям пластин. Одна из полуячеек может

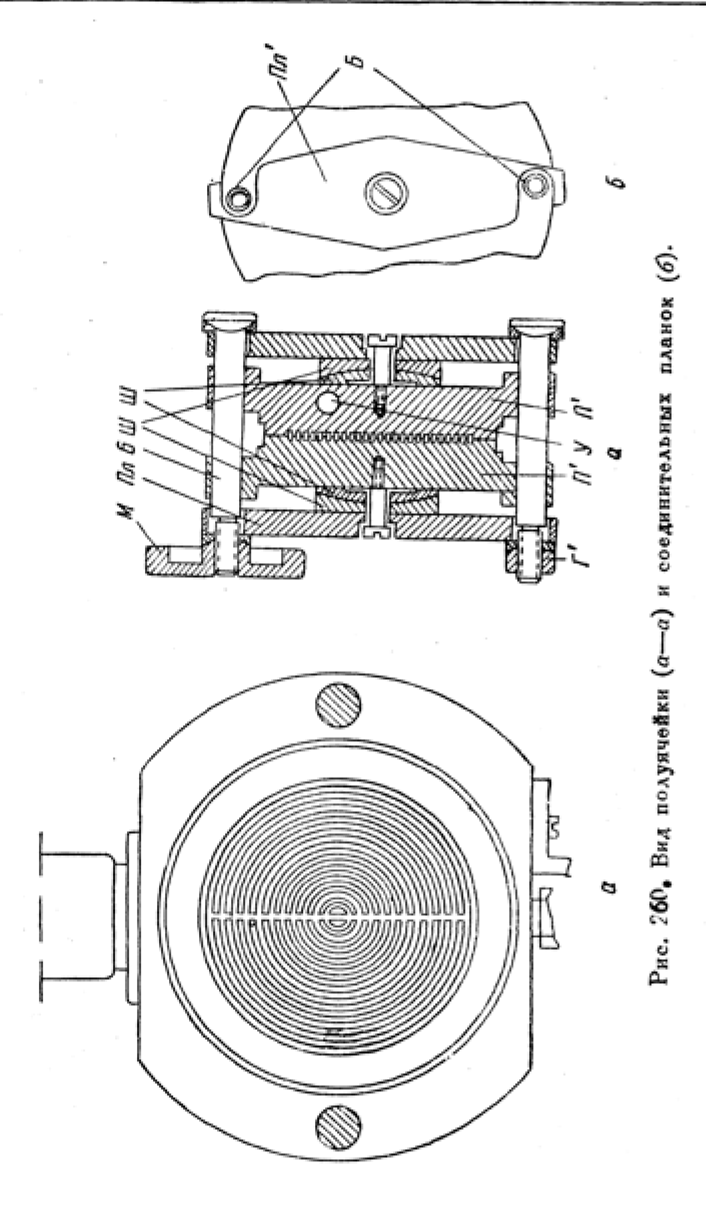


Рис. 260. Вид полуячейки (*а—а*) и соединительных планок (*б*).

свободно скользить по болтам, как по направляющим, а вторая закреплена наглухо на подставке *Пд*. Внутренняя поверхность каждой полуячейки окаймлена широким плоским

кольцом с наружным диаметром 12 см и снабжена рядом концентрических канавок 2 мм шириной и 2 мм глубиной, соединенных между собой вертикальной прорезью. Поверхности полуячеек тщательно прошлифованы. В верхней части каждой пластины просверлено отверстие диаметром 2 мм для соединения осмотической ячейки с капиллярами. В нижней части имеется отверстие того же диаметра, соединенное с широкими стеклянными трубками *Т*, служащими для наполнения полуячеек и регулировки уровней жидкости в капиллярах. Закрепление полупроницаемой мембраны между пластинами осуществляется с помощью двух скользящих по болтам планок — неподвижной *Пл* и съемной *Пл'*. При завинчивании маховичка *М* и гаек *Г* и *Г'* планки прижимают друг к другу обе полуячейки с установленной между ними мембраной, причем сферические шайбы *Ш* и *Ш'* направляют прижимающее усилие строго по центру ячейки. Опыт показал, что применявшиеся мембраны сами по себе служат удовлетворительными прокладками, не требуя дополнительных уплотнений между пластинами. Капилляры *К* для присоединения к полуячейкам впаиваются при помощи сплава Вуда во втулки *В*, которые прижимаются к переходам *Пр*, ввинченным в тела полуячеек, посредством накидных гаек *Н*. Уплотнением как между втулкой и переходом, так и между переходом и телом полуячейки служат мягкие свинцовые шайбы. Тройники *Тр*, снабженные сливными трубками *СТ*, скреплены с полуячейками посредством гаек *Г* и соединительных втулок *СВ*. Свинцовые шайбы обеспечивают герметичность соединения. Широкие стеклянные трубки *Т* прикреплены к тройникам тем же способом, каким капилляры соединены с полуячейками.

В приборе имеются три игольчатых вентиля: вентиль *1*, служащий для слива растворителя из левой полуячейки и для опускания уровня жидкости в левом капилляре, вентиль *2*, предназначенный для слива раствора из правой полуячейки и для понижения уровня в правом капилляре, и вентиль *3*, используемый для повышения уровня в правом капилляре.

Вентили *1* и *2* проходят сквозь направляющие гайки, ввинченные в тройники, а вентиль *3* — сквозь фланец *Ф*, снабженный четырьмя отверстиями для прохождения жидкости, привинченный к верхней части правого тройника.

На основании своих опытов Жуков, Поддубный и Лебедев[96] остановились на применении нитроцеллюлозных мембран. Ниже приводится описание применявшегося ими метода приготовления этих мембран, а также методика определения осмотического давления.

В сосуд с чистой ртутью осторожно выливался 4%-й раствор коллоксилина (производство Ленинградского химического комбината) в смеси 70%-го эфира и 30%-го абсолютного спирта. Растворитель свободно испарялся с ртутной поверхности в течение 3 часов при 20°. По истечении этого срока образовавшаяся пленка срезалась со стенок сосуда острым ножом и погружалась на несколько часов в проточную воду. Денитрация пленок производилась смесью, состоящей из 125 мл концентрированного раствора аммиака, 325 мл воды и 50 мл спирта, через которую предварительно в течение 20 минут пропускался сильный ток сероводорода. В этой смеси мембраны выдерживались в продолжение 2 часов, после чего они вновь помещались на несколько часов в проточную воду. Затем пленки последовательно обрабатывались следующими жидкостями: 1) смесью 50% воды + 50% спирта; 2) спиртом; 3) смесью 50% спирта + 50% бензола; 4) бензолом. В каждой жидкости пленки выдерживались не менее 2 часов. Последние две операции — обработка пленки спирто-бензолом и бензолом — производились в осмометре, так как опыт показал, что при замене спирта бензолом мембрана уменьшается в размерах и теряет эластичность, после чего она уже не может быть герметично закреплена между пластинами осмометра. Кроме пленок из денитрированной нитроцеллюлозы, в качестве осмотической диафрагмы был использован и целлофан. Однако он оказался слишком мало проницаемым для растворителя.

Собранный осмометр с мембраной, обработанной соответствующим растворителем, устанавливался в термостате, причем вертикальность шкалы контролировалась по пузырьковому уровню, укрепленному на подставке осмометра. Обе полуячейки наполнялись через широкие трубки свежей порцией растворителя. Для удаления из осмометра пузырьков воздуха, увлеченных растворителем в прибор, к широким трубкам прилагалось давление вплоть до вытеснения жидкости из капилляров. Затем на несколько секунд открывались вентили *1* и *2* для удаления воздуха из тройников. После того как температура в осмометре принимала постоянное значение (с точностью до 0.01°), определялась „нулевая точка“ — разность уровней в капиллярах в условиях наполнения обеих полуячеек чистым растворителем. Опыт показал, что эта разность уровней, как правило, не равна нулю для коллодиевых мембран, а колеблется в пределах 0.2—2 мм, в зависимости от проницаемости пленок. Причины этой асимметрии мембран не выяснены, но, повидимому, она обусловлена тем, что в процессе сушки поверхности пленки находятся в различных условиях (верхняя поверхность находится в контакте с воздухом, а нижняя — в контакте со ртутью).

После определения нулевой точки растворитель в правой полуячейке заменялся исследуемым раствором, и производилось измерение осмотического давления последнего.

Были применены как динамический, так и статический методы измерения. Для динамического определения использовался следующий прием. Сначала уровень в правом капилляре устанавливался несколько выше предполагаемой равновесной точки, и наблюдалось понижение мениска во времени, причем отсчеты производились через каждую минуту в течение 10—20 минут (уровень растворителя в левом капилляре, соединенном с широкой трубкой, оставался в продолжение измерения практически неизменным). Затем мениск в правом капилляре опускался несколько ниже точки равновесия, и отмечалось повышение мениска во времени. Обе

кривые асимптотически приближались к равновесной точке (рис. 261); на кривых нетрудно было найти точки с одинаковым углом наклона к оси времени (с равной скоростью движения мениска). Падающая и восходящая ветви изображались на графике так, чтобы точки с равным наклоном отвечали одному моменту времени t, после чего наносились полусуммы значений соответствующих точек в зависимости от времени. Полученная общая асимптота определяла равновесный уровень в правом капилляре.

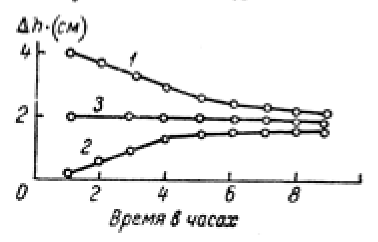


Рис. 261. Кривые изменения уровней в правом и левом капиллярах осмометра при динамическом методе измерения осмотического давления.
(По Жукову, Поддубному и Лебедеву[66]).

Кривые: 1 — отвечает снижению; 2 — подъему уровня мениска; прямая 3 представляет собой асимптоту, к которой стремятся обе кривые.

Для статического определения прибор после установления нулевой точки и наполнения правой полуячейки исследуемым раствором оставался на 2—3 часа в покое с целью добиться равномерного распределения по обе стороны мембраны низкомолекулярных примесей, присутствие которых в исследуемом растворе всегда возможно. Затем устанавливалось ожидаемое значение разности уровней в капиллярах и через каждые 30 минут производились отсчеты высоты менисков. Измерения продолжались до тех пор, пока разность уровней не становилась постоянной в пределах 0.01 см в час. Равновесие устанавливалось, как правило, через 6—8 часов после наполнения осмометра. Каждое измерение проводилось дважды, и в качестве окончательной величины принималось среднее значение, если расхождение не превышало 0.02 см.

Для промывки мембраны от полимера применялась фильтрация через нее растворителя под давлением 50—60 г/см^2 в течение 24 часов. Перед каждым определением правая полуячейка промывалась исследуемым раствором, а левая — растворителем[66].

При больших значениях молекулярных весов разность высот в обеих трубочках мала, поэтому приходится хорошо термостатировать осмометр и поддерживать температуру термостата с точностью до 0.005°, что сильно усложняет методику.

В последнее время Джулендер и Сведберг[58] разработали новый метод измерения осмотического давления. Они определяли изменение веса опущенной в растворитель диффузной ячейки, происходящее благодаря осмосу растворителя.

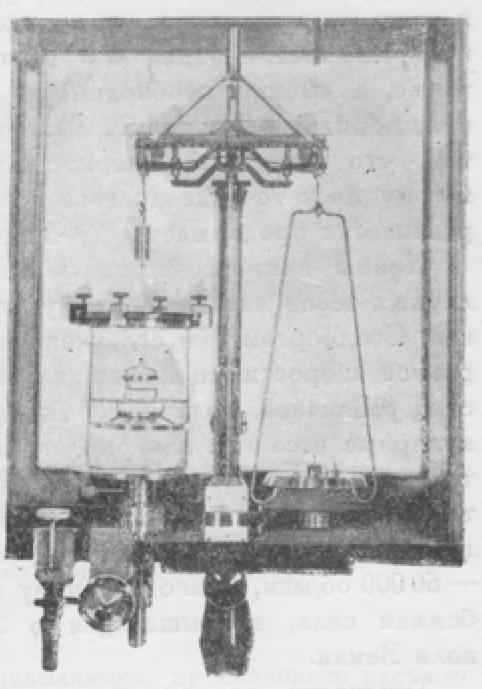


Рис. 262. Общий вид осмометра по Джулендеру и Сведбергу[58].

Опыт производился следующим образом. К одному из коромысел обычных аналитических весов (рис. 262) на тонкой алюминиевой проволоке подвешивалась осмотическая ячейка. Снизу под нее подставлялся стакан с растворителем. Высота подъема стакана регулировалась так, чтобы ячейка была полностью погружена в жидкость, причем вес ячейки уравновешивался гирями на другой чашке весов. По мере осмоса растворителя в ячейку вес ее увеличивался, и для ее уравновешивания приходилось добавлять гири на вторую чашку весов, пока не наступало равновесие. Этот добавочный вес отвечает числу граммов (с поправкой на плотность) продиффундировавшего растворителя.

Точность отсчета изменения высоты столба жидкости определяется следующими условиями. Пусть сечение трубки

ячейки равно $\sigma=1$ см². Тогда при чувствительности аналитических весов в 0.1 мг = 0.0001 г они отметят изменение высоты столба жидкости (с плотностью $d=1$). $\Delta H=0.001$ мм, т. е. данный метод разрешает измерить высоту столба осмотического давления $\Delta H=0.1$ мм с точностью до 1%. Это в свою очередь позволяет определить очень большие молекулярные веса, порядка $M=10^6$ и выше. Основная трудность та же, а именно, необходимость хорошего термостатирования, порядка $\Delta T \simeq 0.005°$. Эта трудность усугубляется еще тем, что приходится термостатировать все помещение и к тому же в течение долгого времени, так как установление равновесия продолжается 2—3 дня.

Новым важным этапом в вопросе определения молекулярных весов явился метод ультрацентрифуги, разработанный Сведбергом[170] и его учениками. Этот метод основан на разной скорости седиментации в гравитационном поле частиц различной величины. Он позволяет определить молекулярные веса как низкомолекулярных полимеров ($P=100$), так и огромных макромолекул ($P=5 \cdot 10^5$). Подобный результат достигается путем применения огромных скоростей вращения ротора ультрацентрифуги, порядка $\omega \simeq 40\,000$ — — 60 000 об/мин, благодаря чему в роторе создается центробежная сила, превышающая в $3 \cdot 10^5$ раз гравитационное поле Земли.

Трудности применения ультрацентрифуги заключаются в громоздкости и сложности ее изготовления, а также в ее дороговизне. Действительно, оборудование современной ультрацентрифуги включает специальный машинный зал, оснащенный рядом вспомогательных приспособлений. Для ее обслуживания, кроме научных работников, требуются высококвалифицированные механики, так как только одна балансировка ротора, работающего при таких скоростях вращения, требует большого мастерства. Балансировку же приходится производить при каждом заполнении раствором кюветы, расположенной в роторе. В связи с этим работающих ультрацентрифуг не так много.

Подробному описанию ультрацентрифуги и методов работы с ней посвящены специальные монографии. Здесь мы вкратце изложим лишь основные принципы ее применения.

В отверстие тела ротора (рис. 263) помещается кювета, в которую заливается раствор полимера. По бокам кювета

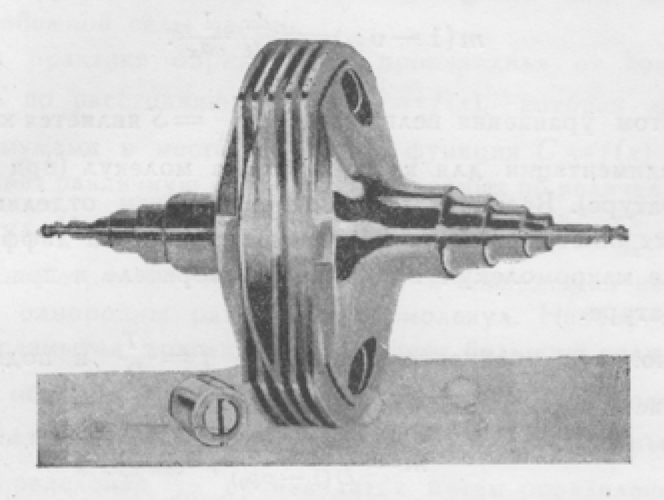


Рис. 263. Общий вид ротора. Сбоку внизу — кювета.

имеет кварцевые окошки, позволяющие просвечивать раствор насквозь.

При вращении ротора на взвешенные частицы действует центробежная сила $\sigma = \varphi(\rho - \rho_0)\omega^2 x$, где φ — объем; ρ — удельный вес частиц; ρ_0 — удельный вес растворителя; ω — круговая скорость и x — расстояние частиц от центра.

$$\varphi(\rho - \rho_0)\omega^2 x = \varphi\rho\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)\omega^2 x = m(1 - v\rho_0)\omega^2 x, \quad (77)$$

где m — масса одной макромолекулы и v — удельный парциальный объем растворенного вещества, определяемый отдельно при помощи пикнометра. Перемещение частиц урав-

новешивается силой трения $f\frac{dx}{dt}$, где f — коэффициент трения и t — время, т. е.

$$m(1-v\rho_0)\,\omega^2 x = f\frac{dx}{dt} \tag{78}$$

или

$$m(1-v\rho_0) = f\frac{dx}{dt}\,\frac{1}{\omega^2 x}. \tag{79}$$

В этом уравнении величина $\frac{dx}{dt}\,\frac{1}{\omega^2 x} = S$ является константой седиментации для каждого сорта молекул (при данной температуре). Величина f исключается путем отдельно проводимых опытов по определению коэффициента диффузии D этих же макромолекул в том же растворителе и при той же температуре.

Используя уравнение Эйнштейна $f = \frac{kT}{D}$ и подставляя значение f в уравнение (79), получаем

$$m = \frac{kTS}{D(1-v\rho_0)}, \tag{80}$$

где k — константа Больцмана. Помножая обе части уравнения на число Авогадро, $N = 6.06\cdot 10^{23}$, приходим к окончательному выражению для молекулярного веса полимера

$$M = \frac{RTS}{D(1-v\rho_0)}, \tag{81}$$

где R — газовая константа, равная $8.3\cdot 10^7$ эрг/г·град.

Вращение ротора вызывает перемещение макромолекулярных частиц в направлении к периферии. В связи с этим у внутреннего края кюветы (по отношению к центру вращения) уменьшается концентрация раствора. Если бы размеры полимерных частиц были строго одинаковыми, то образовалась бы резкая граница концентраций, отделявшая чистый растворитель от однородного по концентрации раствора. По мере вращения ротора эта граница сдвигалась бы к внешней стенке кюветы. Однако благодаря полидисперсности поли-

мера различные по величине частицы перемещаются с разной скоростью. Поэтому вместо резкой плоскости раздела наблюдается размытый спад концентрации от исходного раствора до чистого растворителя. Это вызвано отставанием мелких, менее подвижных макромолекул и выходом вперед более крупных, быстрее перемещающихся под действием центробежной силы частиц.

На практике определяется производная от концентрации C по расстоянию x, или $\frac{dC}{dx}=f(x)$, которая обладает максимумами в местах перегибов функции $C=f(x)$ и резко отражает различную концентрацию разных по величине макромолекул. Чем у́же площадь ограничения кривой $\frac{dC}{dx}=f(x)$ и чем симметричнее ее восходящая и нисходящая ветви, тем более однородны размеры макромолекул. Наоборот, широкая, размытая кривая характеризует большую полидисперсность образца. Вообще форма кривой $\frac{dC}{dx}=f(x)$ воспроизводит вид кривой функции распределения по молекулярным весам.

Определение $\frac{dC}{dx}$ производится путем определения изменения показателя преломления n, вызванного наличием градиента концентрации. При малых изменениях концентрации, происходящих в ультрацентрифуге, градиенты показателя преломления $\frac{dn}{dx}$ и концентрации $\frac{dC}{dx}$ пропорциональны друг другу.

Константа седиментации определяется следующим образом. Позади ротора помещается микрометрическая шкала (рис. 264,*1*), так чтобы при помощи линзы *3* ее можно было бы проектировать через кювету *2* с раствором полимера на фотографическую пластинку *4*. В специальном контрольном опыте шкала фотографируется через кювету, наполненную растворителем. Оба снимка шкалы можно совместить по специально нанесенным реперам. Это позволяет точно измерить смещение делений шкалы в рабочем опыте по отношению к контролю с чистым растворителем.

В связи с наличием градиента концентрации луч света, проходящий через кювету с раствором, испытывает различное преломление на разных расстояниях от оси вращения. Это в свою очередь вызывает смещение проекции делений шкалы на фотографической пластинке.

Таким образом, если при отсутствии градиента концентрации изображение данной черты попадало в точку E_1, то после искривления за счет изменения n оно попадает в E_2. Угол смещения δ пропорционален $\frac{dn}{dx}$, следовательно и $\frac{dC}{dx}$.

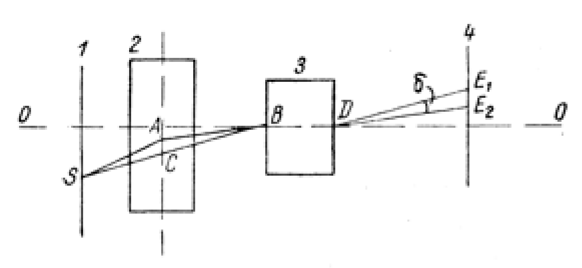


Рис. 264. Ход лучей в ультрацентрифуге. (Объяснение в тексте). $SCBDE_1$ — ход луча через чистый растворитель; $SABDE_2$ — ход луча через раствор полимера.

Так как δ малы, то их можно заменить через смещение изображения шкалы $Z = E_1E_2$, т. е.

$$Z = K\frac{dn}{dx}; \qquad (82)$$

величина K определяется как $K = Gab$, где G — увеличение линзы: a — толщина слоя жидкости; b — оптическое расстояние шкалы до середины кюветы.

Поэтому кривая изменения концентрации $\frac{dC}{dx}$ раствора определяется смещением делений шкалы (A)..., проектируемой через раствор по отношению к проекции контрольной шкалы (B). Чем сильнее сжаты или раздвинуты деления относительно друг друга, т. е. чем больше Z, тем сильнее изменена концентрация.

Фотографии шкалы промеряются в компараторе с точностью до 1μ. Общий вид совмещенных шкал с соответствующей кривой изменения Z изображен на рис. 265.

Делая снимки через определенные промежутки времени, можно наблюдать перемещение d максимума кривой (рис. 265)

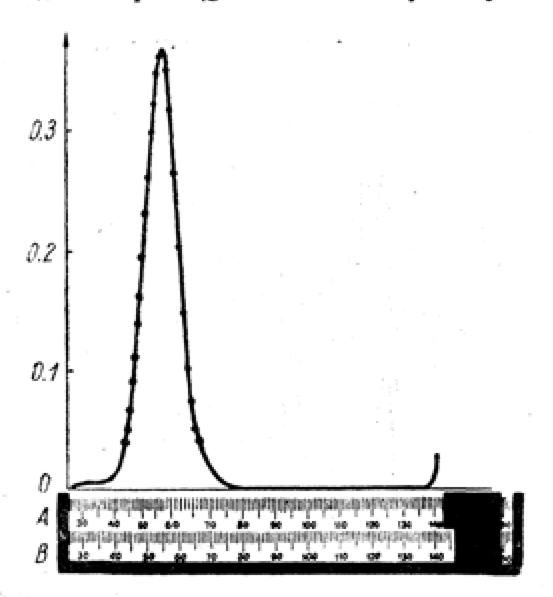


Рис. 265. Общий вид совмещенных шкал A и B и соответствующая смещениям кривая $Z = f(x)$.

$Z = f(x)$, которое пропорционально времени t. Нанося d как функцию t, из наклона прямой находят S.

Коэффициент диффузии определяют тоже шкальным методом. Об изменении концентрации судят также по смещению шкалы вследствие искривления луча в связи с изменением показателя преломления за счет диффузии полимерных молекул в растворителе (метод Ламма, подробнее см. у Коршака и Рафикова[113]).

При наличии в растворе двух полимеров с разными молекулярными весами частицы с бо́льшим M постепенно начинают обгонять более медленных соседей. Поэтому максимумы

$Z=f(x, t)$ постепенно расслаиваются, как это изображено на рис. 266 для смеси двух белков.

В случае полидисперсного полимера получается кривая с сильно размытым максимумом.

Из всего вышеизложенного следует, что кривая $Z=f(x, t)$ дает возможность судить о полидисперсности. В самом деле, константа S определяется по перемещению максимума

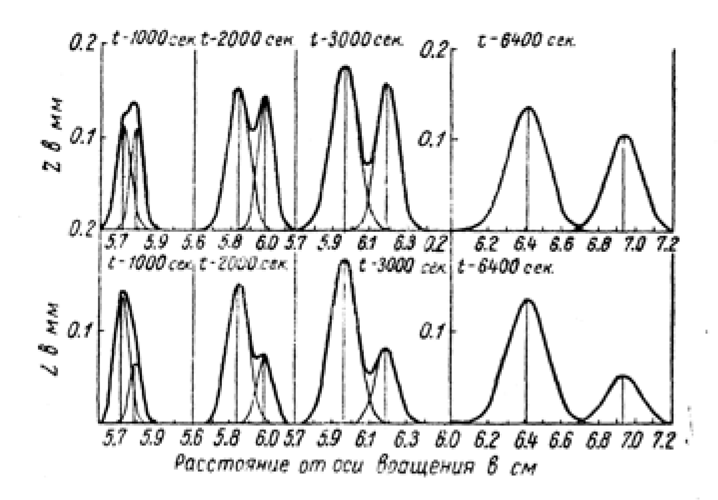


Рис. 266. $Z=f(x)$ в разные промежутки времени для смеси двух разных белков.

$Z=f(x, t)$. Каждая точка в правой части за максимумом отвечает более быстрому, ветви же слева — более медленному перемещению частиц, и каждой из них соответствует свое значение S, а значит и M.

Таким образом из формулы кривой $Z=f(x, t)$ можно определить функцию распределения молекулярных весов. Вычисление это очень кропотливо, и приводить его я не буду.

Для определения истинной функции распределения полидисперсных полимеров поступают следующим образом. Вначале производится фракционирование полимера методом осаждения. Затем на ультрацентрифуге определяют функцию

распределения для каждой фракции, учитывая при этом каждый раз средний коэффициент диффузии фракции. Полученные кривые распределения суммируют, откладывая их друг за другом по оси абсцисс (степень полимеризации). По сумме площадей, приравниваемых к треугольникам, получают истинную функцию распределения полимера по моле-

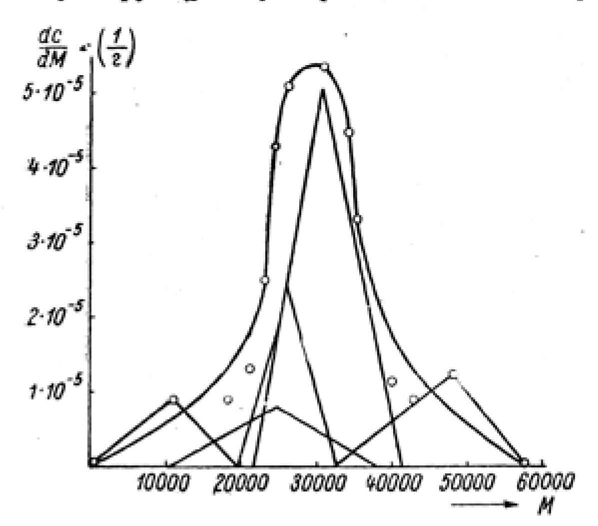


Рис. 267. Типичная кривая функции распределения молекулярных весов полимера.

кулярным весам. Примером подобной обработки экспериментальных данных служит рис. 267.

Наиболее простой и общеупотребительный метод определения молекулярных весов основан на измерении отношения вязкости раствора η и растворителя η_0. Как показал Штаудингер[200], у растворов высокомолекулярных веществ не соблюдается закон Эйнштейна, согласно которому удельная вязкость взвесей

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta} = K\varphi, \qquad (83)$$

где K — константа, равная для шарообразных взвешенных частиц 2.5; φ — объем дисперсной фазы в 1 см^3 раствора.

Согласно этому закону, изменение вязкости обусловлено только тем, что часть объема заполнена взвешенными частицами.

В случае мономерных веществ, при одном и том же весовом содержании, удельный объем, занимаемый частицами, не зависит от их размеров. Поэтому φ определяется весовой концентрацией C и удельным весом d суспензии. $\varphi = \frac{C}{d}$ и не зависит от M.

Однако, изучая вязкость растворов полимеров одного и того же состава, но разного молекулярного веса, Штаудингер[200] установил, что у них $\eta_{sp} = KCM$, т. е. η_{sp} пропорционально молекулярному весу M, молярной концентрации C и константе K.

Подобный простой закон хорошо соблюдался для ряда веществ, причем оказалось, что константа K зависит как от сорта полимера, так и природы растворителя. Это показало, что отклонение от закона Эйнштейна связано с некоторым специфическим взаимодействием растворенных макромолекул с растворителем.

Благодаря своей простоте вискозиметрический метод получил большое распространение, но большинство исследователей относилось к нему с недоверием. Это объяснялось, во-первых, отсутствием теоретического обоснования* и во-вторых, значительными отклонениями от прямой пропорциональности между η_{sp} и M. В связи с последним был предложен ряд поправок, сводящихся в общем к введению показателя степени при M, т. е. к уравнению типа

$$\eta_{sp} = KCM^{a}, \tag{84}$$

где a — обычно близко к $0.6 - 0.7$.

---

* Представление Штаудингера о растворенных полимерных молекулах как несгибаемых прямых палочках противоречит современным представлениям и опыту.

Вместе с тем оказалось, что $\frac{\eta_{sp}}{C}$ зависит от концентрации, т. е. необходимо пользоваться экстраполяцией η_{sp} к бесконечному разведению и применять

$$Z_\eta = \left[\frac{\eta_{sp}}{C}\right]_{C=0} \quad (85)$$

или

$$[\eta] = \left[\frac{\lg \eta_r}{C}\right]_{C=0}, \quad (86)$$

где

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \eta_{sp}.$$

При $C = 0$ значения Z_η и $[\eta]$ совпадают друг с другом и носят название „характеристической вязкости". Сопоставляя значение степени полимеризации, полученное путем измерения Z_η или $[\eta]$, со значениями, определенными другими методами, можно установить константы K и a для различных полимеров и разных растворителей. Это дает возможность с уверенностью применять данный простой метод для определения молекулярных весов (рис. 268—270).

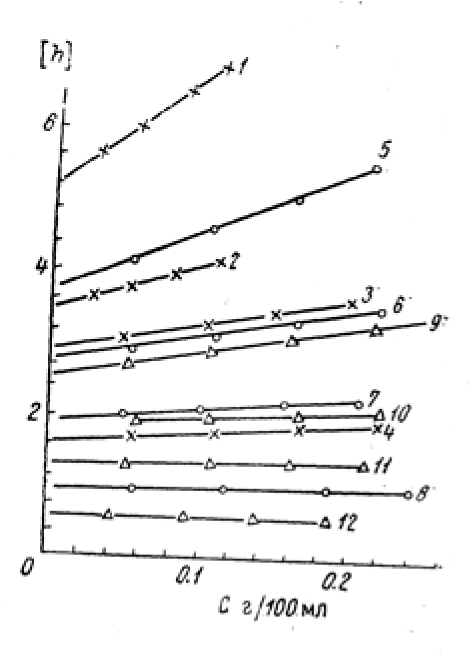


Рис. 268. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ фракционированного бесстержневого натрийбутадиенового каучука от концентрации C. Приведенные кривые отвечают кривым рис. 261. (По Жукову, Поддубному и Лебедеву [65]).

Недавно Дебай [53, 54] дал теоретическое объяснение отклонению от закона Эйнштейна в растворах полимеров. Оно основано на том, что плотность заполнения пространства макромолекулами зависит от степени полимеризации. Кроме того, растворитель не только омывает макромолекулы, как

это происходит в случае твердых взвесей, но может также проникать и диффундировать сквозь полимерную макромолекулу. Подобная проницаемость макромолекул может быть характеризована некоторой величиной, которую Дебай называет относительной экранировкой объема, заполняемого поли-

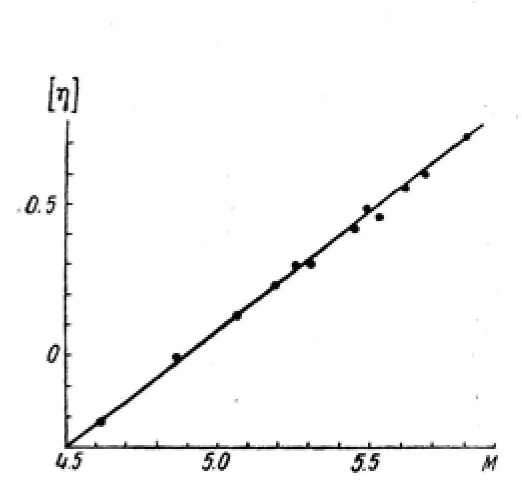


Рис. 269. Зависимость между молекулярным весом и характеристической вязкостью [η] фракционированного бесстержневого натрийбутадиенового каучука. (На основании результатов, иллюстрированных рис. 257 и 268). (По Жукову, Поддубному и Лебедеву[65]).

Найденная зависимость отвечает уравнению $[\eta] = 2.7 \cdot 10^{-4} M^{0.735}$.

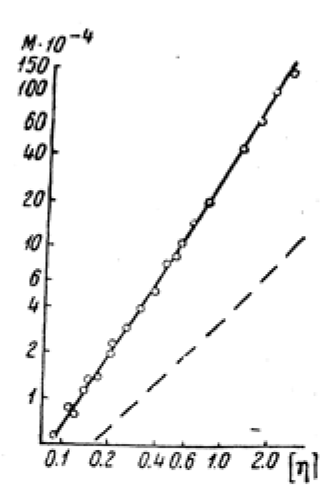


Рис. 270. Зависимость между молекулярным весом, определенным осмометрически, и [η] для фракционированного полиизобутилена с M от 56 600 до $1.3 \cdot 10^6$. (По Флори[187]). При этом было получено уравнение $\lg M = 5.378 + 1.56\,[\eta]$. Пунктирная прямая отвечает уравнению Штаудингера.

мерной молекулой. Она определяется спаданием скорости перемещения частиц растворителя внутри макромолекулы в направлении от периферии к центру.

Можно разграничить два предельных случая. Если экранирующее действие очень велико и макромолекулы можно

считать непроницаемыми для растворителя, то должно соблюдаться уравнение (83) Эйнштейна

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K\varphi = K'\varphi_M N R_S^3 = K'' N R_S^3,$$

где φ_M — молярный объем;

R_S — радиус;

N — число частиц.

Однако, в противоположность твердым взвесям и растворам низкомолекулярных веществ, удельный объем полимерных молекул растет с увеличением их размеров. Чем больше степень полимеризации, тем более рыхлым становится заполнение пространства. Поэтому относительная вязкость зависит от размеров частиц. Статистика дает следующую зависимость между числом звеньев полимерной цепи или степенью полимеризации P и расстоянием L между концами цепи

$$L^2 = K_1 R_S^2 = K_2 P b^2,$$

т. е. P пропорционально R_S^2 (см. стр. 158). Таким образом закон Эйнштейна принимает следующий вид

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = K'' N R_S^3 = K_3 N P^{3/2}. \qquad (87)$$

При переходе к характеристической вязкости $[\eta]$ это выражение нужно разделить на концентрацию C, которую можно выразить как произведение числа частиц N на число звеньев в цепи или степень полимеризации P, и на вес каждого мономерного звена m, т. е. $C = NPm$. Следовательно,

$$[\eta] = \frac{KNP^{3/2}}{NPm} = K_1 P^{1/2}. \qquad (88)$$

Вторым предельным случаем является полная проницаемость макромолекул для растворителя, т. е. экранирующее действие равно нулю. Представим себе проницаемую сферическую макромолекулу в потоке жидкости. Поток стремится увлечь эту частицу. Однако, благодаря наличию градиента скорости (по оси Z, рис. 271), точка $Б$ находится в области большей скорости, чем точка $Г$. Это равносильно приложе-

нию противоположных по направлению сил в верхней (*АБВ*) и нижней (*АГВ*) половинах сферы или появлению вращательного момента.

В верхней своей части сфера начинает отставать от потока жидкости, а в нижней — обгонять его с одновременным протеканием жидкости сквозь сферу. В свою очередь вращаемая сфера воздействует в своей нижней части на жидкость с возникновением вращательного момента благодаря силам трения. В результате этого оба момента уравновешиваются, и устанавливается постоянная скорость вращения ω.

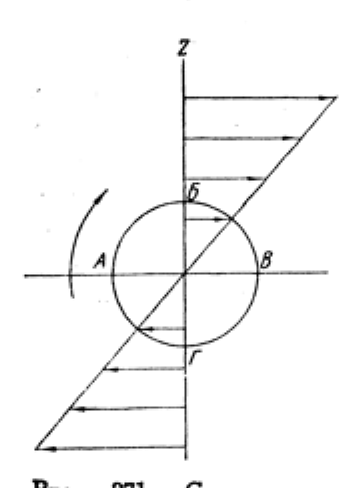


Рис. 271. Схематическое изображение сферической макромолекулы в потоке жидкости.

Работа сил трения w проявляется в увеличении вязкости. Она равна произведению силы на путь, который пропорционален радиусу сферы R_g. Моменты пропорциональны угловой скорости ω и радиусу R_g. Поэтому увеличение вязкости, производимое одной частицей, пропорционально квадрату радиуса сферы R_g^2 и, конечно, числу звеньев в цепи P.

Следовательно, рост $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ в 1 см^3 раствора равен

$$K_1PR_g^2N = K_2P^2N, \tag{89}$$

где N — число частиц, а K_1 и K_2 — константы.

При переходе к $[\eta]$ необходимо, как и раньше, разделить на C или NPm, т. е.

$$[\eta] = KP. \tag{90}$$

Качественно это можно себе представить следующим образом. С увеличением степени полимеризации растет среднее расстояние каждого звена от центра тяжести макромолекулы. Поэтому каждое звено попадает в область, в которой относительная скорость жидкой среды больше скорости вра-

щающейся макромолекулы. Таким образом увеличение длины молекулы вызывает потерю энергии, связанную не только с ростом числа звеньев, но и с тем, что при этом увеличиваются потери, обусловленные каждым звеном.

Теория Дебая объясняет физический смысл уравнения $[\eta]=KP^a$. Вместе с тем эксперимент показывает, что значение a действительно лежит в пределах между 0.5 и 1.

Следует отметить еще одно полезное нововведение, сделанное Дебаем, которое принято в последующих работах других физиков.

Обычно при определении характеристической вязкости концентрация приводится в граммах на 100 см³ раствора. Вместо этой произвольной величины Дебай пользуется выражением $[\eta]$ в граммах на 1 см³. $[\eta]$, получаемая делением относительной вязкости (безразмерная величина) на концентрацию, приобретает значение числа кубических сантиметров, приходящихся на 1 грамм вместо $\frac{100\ см^3}{г}$. $[\eta]$ Дебая имеет ясный физический смысл. Она определяет собой, в каком числе кубических сантиметров можно растворить 1 грамм полимера, будучи уверенным в том, что макромолекулы не переплетаются друг с другом.

В последнее время появилось значительное количество исследований, в которых характеристическая вязкость $[\eta]$ растворов различных полимеров сопоставлена со значением молекулярного веса, определенного другими методами (в основном осмотическим). Это сопоставление производилось на тщательно фракционированных образцах. Полная сходимость значений M, полученных экстраполяцией к $C=0$ в разных растворителях, дает уверенность в правильности определения M из осмотических данных.

На основании этих исследований было установлено значение констант K и a в уравнении $[\eta]=KM^a$ для ряда полимеров, что в свою очередь позволяет с достоверностью определять степень полимеризации, пользуясь простым вискозиметрическим методом (рис. 268—270). Можно только пожелать, чтобы подобные работы по установлению констант

K и a были проделаны и для других высокомолекулярных соединений. Это дало бы возможность иметь простой и быстрый метод определения M.

Следует отметить, что надежные результаты при установлении зависимости между M и $[\eta]$ могут быть получены

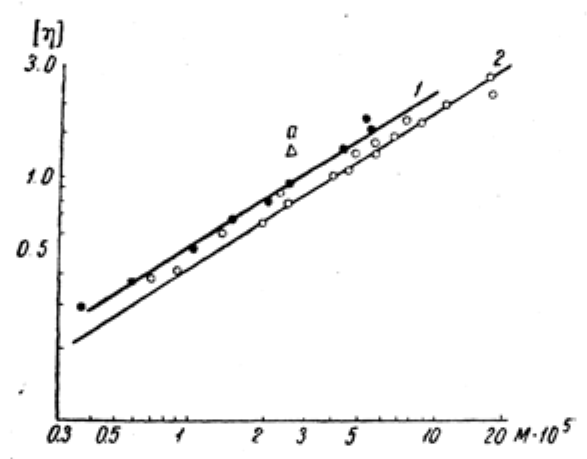


Рис. 272. Влияние фракционирования на значение молекулярного веса поливинилацетата, определяемого по измерению вязкости $[\eta]$ его растворов в ацетоне. (По Вагнеру [23]).

Прямые: *1* — фракционированный полимер; *2* — дважды фракционированный продукт. Уравнение кривой *1* $[\eta] = (1.88 \cdot 10^{-4}) M^{0.69}$; уравнение кривой *2* $[\eta] = (1.76 \cdot 10^{-4}) = M^{0.68}$. Согласно уравнению кривой *2*, среднее значение, отвечающее M нефракционированного полимера, равно 5.10^5.

только при работе с фракционированными образцами как при измерении M, так и $[\eta]$. Совершенно ясно, что точность повышается с увеличением числа фракций. Интересно, что, как показали опыты Вагнера [23], вторичное фракционирование образцов мало сказывается на значениях K и поэтому является, по сути говоря, излишним, как это следует из рис. 272.

Вверху от кривой *1* треугольником обозначена точка a, отвечающая координатам молекулярного веса (измеренного по осмотическому методу), и значения $[\eta]$ для исходного нефракционированного образца. Эта точка выпадает из общей

закономерности. При определении среднего молекулярного веса данного продукта по значению $[\eta]$ можно получить правильную величину M, пользуясь прямыми *1* и *2*. Ей отвечает значение 5 абсциссы, т. е. M равно примерно 10^5.

Для полимеров, по отношению к которым установлены значения констант K и a, вязкостный метод можно рекомендовать как наиболее простой и вместе с тем достаточно точный при определении M. Ниже приводится сводная таблица значений K и a для ряда высокомолекулярных соединений (табл. 24).

В последнее время Дебай[52, 173] разработал оптический метод определения молекулярных весов, основанный на том, что растворы сильнее рассеивают свет, чем простые жидкости. Согласно Эйнштейну, это связано с возникновением флюктуаций концентрации C, так как чем выше осмотическое давление π, тем большую работу совершает тепловое движение при изменении C. Поэтому величина флюктуации уменьшается с увеличением π.

Интенсивность рассеивания можно также сопоставить с изменением коэффициента преломления n, которое вызвано изменением концентрации.

В окончательном виде получается следующая формула[52, 173]:

$$\chi = \frac{32\pi^3}{3}\,\frac{n_0^2}{N\lambda^4}\;\frac{\left(C\frac{dn}{dC}\right)}{C\frac{d}{dC}\left(\frac{\pi}{RT}\right)}, \tag{91}$$

где χ — коэффициент экстинкции, или уменьшение интенсивности света на 1 см пути;

λ — длина волны падающего света;

n и n_0 — коэффициенты преломления растворителя и раствора;

N — число Авогадро.

При определении M используются разбавленные растворы. Для них разность $(n - n_0)$ мала и пропорциональна C, что позволяет заменить

$$\frac{dn}{dC} \quad \text{на} \quad \frac{n-n_0}{C}. \tag{92}$$

Таблица 24

Константы K и a в уравнении $[\eta] = KM^a$.

Ф — фракционированные образцы; Н — нефракционированные; О — осмотический метод определения М; КМ — метод определения конечных групп

№№ п. п.	Название полимера	Растворитель	Температура (в °Ц)	$K \cdot 10^4$	a	Интервал $M \cdot 10^{-5}$	Способ измерений M
1	Целлюлоза	Медноаммиачный раствор	25	0.75	0.81	—	0; Ф[41]
2	Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	0.19	1.03	0.11—1.30	0; Ф[41]
	То же	„	25	1.49	0.82	0.31—3.9	0; Ф[41]
3	Ацето-бутират целлюлозы	„	25	1.37	0.83	0.12—2.1	0; Ф[41]
		Уксусная кислота	25	1.46	0.38	0.12—2.1	0; Ф[41]
		Пиридин	25	1.33	0.83	0.12—2.1	0; Ф[41]
4	Полиизобутилен	Диизобутилен	20	3.6	0.64	0.056—13	0; Ф[41]
		Бензол	20	3,6	0.64	0.056—13	0; Ф[41]
		Циклогексан	20	3.6	0.64	0.056—13	0; Ф[41]
5	Полиизопрен	Толуол		5.02	0.67	0.4—15	0; Ф[41]
6	Натрий бутадиеновый бесстержневый каучук	Бензол	27	2.7	0.725	0.2—10	0; Ф[65]
7	Сополимер бутадиена со стиролом	Толуол	30	5.4	0.66	0.25—9.2	0; Ф[41]

Таблица 24 (продолжение)

№№ п. п.	Название полимера	Растворитель	Температура (в Ц)	$K \cdot 10^4$	a	Интервал $M \cdot 10^{-5}$	Способ измерений M
8	Полиметилметакрилат	Бензол	25	0.94	0.76	0.56—9.8	0; Ф[41]
	То же	Хлороформ	20	0.49	0.82	0.56—9.8	0; Ф[41]
	" "	"	20	0.33	0.85	0.5—10	0; Ф[41]
9	Поливиниловый спирт	Вода	50	5.9	0.67	0.44—1.1	0; Ф[41]
10	Диметилсилоксан	Толуол		2.0	0.66	0.025—1.5	Разные методы
11	Полистирол	"	30	3.7	0.62	2—18	0; Ф[41]
12	"	Бутан	40	7.0	0.53	2—18	0; Ф[41]
13	Поливинилацетат	Ацетон	25	1.88	0.69	0.3—20	0; первое фракционирование[23]
	То же	"	25	1.76	0.68	0.3—20	0; второе фракционирование[23]
14	Полиаминокапролактам	40% H_2SO_4	—	24	0.51	0.004—0.05	Н, КМ[41]

Таким образом

$$H\frac{C}{\chi}=\frac{d}{dC}\left(\frac{\pi}{RT}\right), \tag{93}$$

где $H=\frac{32\pi^3}{3}\ \frac{n_0^2}{N\lambda^4}\left(\frac{n-n_0}{C}\right)^2$.

Связь между $\frac{\pi}{RT}$ и M с достаточным приближением выражается как

$$\frac{\pi}{RT}=\frac{C}{M}+bC^2,$$

где $b=\text{const}$, или

$$\frac{H}{\chi}=\frac{1}{M}+2bC. \tag{94}$$

Зависимость $\frac{H}{\chi}$ наносится на график как функция C и экстраполируется к $C=0$. Пересечение полученной прямой с ординатой отвечает значению $\frac{1}{M}$.

При концентрациях около 1% $(n-n_0)$ пропорционально C. Поэтому достаточно измерить n при одном значении $C \leqslant 1\%$. Для определения $\frac{n-n_0}{C}$ с точностью до 1% необходимо измерить n и n_0 до пятого знака их величины, так как для однопроцентных растворов разница $n-n_0$ не превышает $\simeq 0.001$. В качестве источника монохроматического излучения можно воспользоваться ртутной дугой с применением фильтра.

Измерение коэффициента экстинкции χ' производится путем сравнения интенсивности света, рассеянного под углом 90° раствором и растворителем, для чего применяется фотоэлемент с усилителем. С помощью рефрактометра сравнивается смещение делений шкалы, наблюдаемой через раствор по отношению к ее изображению, видимому сквозь растворитель. Это смещение пропорционально $(n-n_0)$ и равно примерно 3 мм.

Абсолютные значения χ получаются путем эталонирования при помощи стандартных растворов, коэффициент поглощения которых известен из табличных данных. Сравнение значений молекулярных весов, полученных оптическим и осмотическим методами, стоит в хорошем согласии.

Изучение углового распределения интенсивности рассеивания поляризованного света позволяет судить о форме частиц.

Каждое звено полимерной цепи можно рассматривать как отдельный рассеивающий центр. Так же как и в рентгеновском анализе, средняя интенсивность рассеяния в каждом направлении выражается как

$$I = \Sigma_\mu \Sigma_\nu \frac{\sin(KSr_{\mu\nu})}{KSr_{\mu\nu}}, \tag{95}$$

где $S = 2\sin\frac{\theta}{2}$;

θ — угол между направлением падающего и отраженного лучей;

$$K = \frac{2\pi}{\lambda};$$

$r_{\mu\nu}$ — расстояние между рассеивающими центрами μ и ν. Суммирование производится дважды по всем звеньям. Число рассеивающих центров равно степени полимеризации P, помноженной на число звеньев в молекуле мономера (n), т. е. Pn. Их взаимное расположение можно связать с вероятностью W_r среднего расстояния r каждого звена от одного из концов цепи — по формуле Куна

$$W_r\, 4\pi r^2 dr = \left(\frac{3}{2\pi R_S^2}\right)^{3/2} e^{-3/2\frac{r^2}{R_S}}\, 4\pi r^2 dr \qquad (96)$$

при $R_S^2 = nPl^2\frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta}$ (l — длина звена, θ — валентный угол, R_S — среднее расстояние между концами цепи). Учет этого распределения приводит к

$$I_{\text{средн.}} = \frac{2}{x_2}\left[1^{-x} - (1 - x)\right], \qquad (97)$$

где

$$x = \frac{K^2 S^2 R_S^2}{6}. \qquad (98)$$

Уравнение нормируется так, чтобы $I = 1$ при $x = 0$, а следовательно и $\theta = 0$. Это совпадает с направлением падающего луча. Согласно уравнению (97), интенсивность падает с увеличением x. Поэтому при достаточно большом значении соотношения $\frac{R_S}{\lambda}$ рассеяние по ходу луча больше, чем в обратном направлении. При $\frac{R_S}{\lambda} \simeq 0.1$ эта разница в интенсивности составляет 9.2%. Как указано на стр. 159, измерения полистирола показали, что форма макромолекулы значительно отличается от сферы. Это хорошо согласуется с теорией Бреслера и Френкеля[19] (стр. 157—159).

27*

В последнее время размеры макромолекул начали измерять при помощи электронного микроскопа[74]. Это стало возможным благодаря разработке так называемого теневого метода фотографии, сущность которого заключается в следующем. Приготавливается сильно разбавленный раствор полимера с таким расчетом, чтобы в одной капле диаметром около микрона находилось не больше 30—50 молекул. Для уменьшения вероятности переплетения полимерных цепочек выбирается плохой растворитель, например циклогексан для полистирола. Как известно из оптических измерений (табл. 6, стр. 159), в подобных растворах макромолекулы свертываются сильнее. Раствор распыляется на поверхность пленки из ацетилцеллюлозы или аналогичного вещества в виде мельчайших капель диаметром около микрона. После испарения растворителя на эту же поверхность наносится тонкий слой металла при помощи молекулярного пучка, направленного под очень малым углом к плоскости пленки. Макромолекулы полимера загораживают часть пространства позади себя так, что на некотором расстоянии за ним пленка остается непокрытой. Благодаря большой разнице в коэффициентах преломления металла и органической подкладки непокрытая часть пленки или тень от молекулы полимера рельефно проявляется на снимке. Зная угол, под которым производилось напыление металлического слоя, можно по величине тени определить размеры макромолекулы. Неудобство этого метода заключается в том, что поверхность самой подкладки обладает некоторым рельефом. Поэтому в качестве контроля приходится фотографировать аналогичное покрытие самой пленки. На рис. 273 и 274 приводятся снимки ацетилцеллюлозной подкладки до и после нанесения на нее полимерных молекул.

Для устранения этого недостатка применяется метод снятия реплик, заключающийся в следующем. Раствор полимера распыляется на зеркальное стекло. После высушивания сверху так же наносится слой металла толщиной в несколько микрон. Затем этот слой снимается и фотографируется,

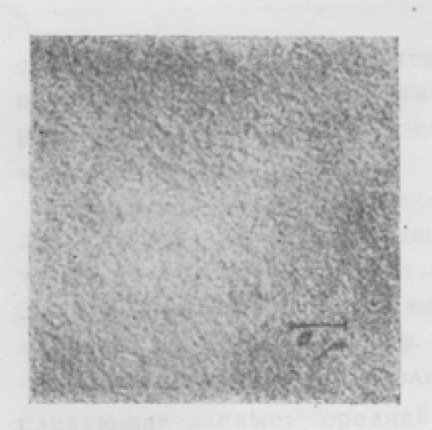


Рис. 273. Снимок подкладки из ацетилцеллюлозы, сделанный при помощи электронного микроскопа.

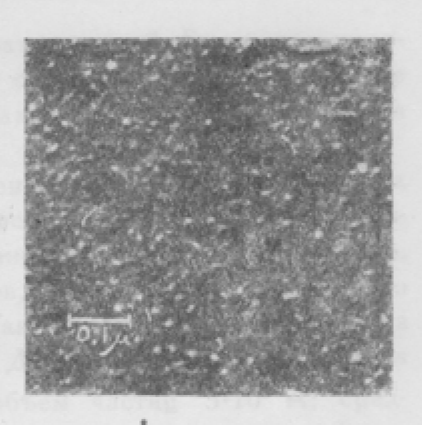


Рис. 274. То же, что и на рис. 223, после нанесения на подкладку макромолекул полистирола. (По Зигелю, Джонсону и Марку [74]).

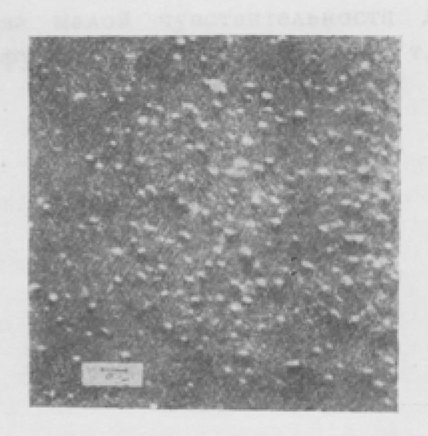


Рис. 275. Фотография макромолекул полистирола в электронном микроскопе, полученная методом снятия реплики. (По Зигелю, Джонсону и Марку [74]).

причем получается как бы отпечаток „тени". Благодаря хорошей поверхности стекла снимок с реплики получается более рельефным. На рис. 275 изображена подобная фотография макромолекул полистирола.

Описанные методы определения размеров макромолекул при помощи электронного микроскопа дают хорошие результаты для частиц со степенью полимеризации около 10^4 и выше. Зная удельный вес ρ полимера, можно определить и его молекулярный вес как $\pi r^3 \rho$. Так, например, для одной из фракций полистирола Зигель, Джонсон и Марк[74] получили следующие данные: средний объем частиц $3 \cdot 10^6$ Å; средний молекулярный вес $1.9 \cdot 10^6$; средний молекулярный вес по осмотическому методу $1.8 \cdot 10^6$.

Подсчитав число макромолекул разного размера, можно судить также о функции распределения молекулярных весов.

Важной особенностью метода электронного микроскопа является его применимость как раз в той области больших значений степени полимеризации, в которой становятся неприменимыми из-за малой чувствительности другие способы (ультрацентрифуга, осмотический метод и т. п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абкин А. и С. С. Медведев, ЖФХ, *13*, 705 (1939).
2. Александров Б. И., П. П. Кобеко и Е. В. Кувшинский, ЖТФ, *6*, 1311 (1936).
3. Александров А. П. и Ю. С. Лазуркин, ДАН СССР, *43*, 396 (1944).
4. Александров А. П. и Ю. С. Лазуркин, ЖТФ, *9*, 1249 (1939).
5. Альтберг В. Я., УФН, *21*, 69 (1939).
6. (Альфрей, Гольдфингер и Марк) Alfrey T., G. Goldfinger and H. Mark, J. Appl. Phys., *14*, 700 (1943).
7. Бартенев Г. М., ДАН СССР, *76*, 89 (1951); Колл. ж., *12*, 241 (1950); ЖТФ, *20*, 461 (1950).
8. (Бачинский А. И.) Batschinski A. I., Z. f. ph. Chem., *84*, 643 (1913)
9. (Бергер) Berger E., Koll. Beih., *36*, 1 (1932).
10. Богдасарьян Х. С., ЖФХ, *23*, 761 (1949); 24, 1326 (1950).
11. Богородицкий Н. П. и В. Н. Малышев, ЖТФ, *5*, 612 (1935).
12. Боер Р. Ф. и Р. С. Спенсер. Химия больших молекул. Сб. №2, Госиздат, М., 1948.
13. (Boонстра) Boonstra B. S.; T. T. Rubb. Chem. Techn., *23*, 338 (1950).
14. Бреслер С. Е., ДАН СССР, *55*, 145 (1947); Изв. АН СССР, сер. физ., *12*, 695 (1948).
15. Бреслер С. Е., Г. В. Самсонов и Н. А. Селезнева, Биохимия, *14*, 524 (1949).
16. Бреслер С. Е. и М. В. Гликина, Биохимия, *14*, 389 (1947).
17. Бреслер С. Е., М. В. Гликина, А. П. Коников, Н. А. Селезнева и П. А. Финогенов, Изв. АН СССР, сер. физ., *13*, 392 (1949).
18. Бреслер С. Е., А. П. Коников и Н. А. Селезнева, ДАН СССР, *65*, 521 (1949).
19. Бреслер С. Е. и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094 (1939).
20 (де Бур) De Boer J., Trans. Farad. Soc., *32*, 10 (1936).

21. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений. М.—Л., ОНТИ (1935).
22. (Брайянт) Bryant M. D. J. Polym. Sc., *2*, 547 (1947).
23. (Вагнер) Wagner R. H., J. Polym. Sc., *2*, 21 (1947).
24. Вайнштейн А. Е. и Е. А. Порай-Кошиц, УХ, *12*, 409 (1943).
25. (Валасек) Valasek J., Phys. Rev., *15*, 537 (1920); *17*, 422, 475; *24*, 560 (1924).
26. Валенков Н. Н. и Е. А. Порай-Кошиц, Сб. статей под ред. акад. И. В. Гребенщикова „Физико-химические свойства тройной системы: Na_2O — PbO — SiO_2". М.—Л., Изд. АН СССР, 1949, стр. 147.
27. Верещагин Л. Ф., В. Деревицкая и З. А. Роговин, ЖФХ, *21*, 233 (1947).
28. Верещагин Л. Ф. и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, Отдел. хим. н., № 6 (1943); № 5 (1945); № 1 (1945).
29. Вотинов А. П. и П. П. Кобеко, ЖФХ, *16*, 106 (1942).
30. Вотинов А. П., П. П. Кобеко и Г. П. Михайлов, ЖТФ, *14*, 18 (1944).
31. (Воннегут) Vonnegut B., J. Coll. Sc., *3*, 563 (1948).
32. Вуд Л. А. Химия больших молекул. Сб. № 2, М., Госиздат (1948).
33. (Вуд, Беккедал и Джибсон) Wood L. A., N. Bekkedal and R. E. Gibson, Chem. Rev., *13*, 475 (1945).
34. Вул Б. М. и И. М. Гольдман, ДАН СССР, *60*, 41 (1948).
35. Совещание по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. . . М.—Л., Изд. АН СССР, 1941—1945.
36. Гантмахер А. Р. и С. С. Медведев, ЖФХ, *23*, 516 (1949).
37. Гатчек Э. Вязкость жидкостей. М.—Л., ОНТИ, 1935.
38. (Геллинг и Рихтер) Gelling S. and H. Richter, Acta Cristall., *2*, 305 (1949).
39. Гингрич Н. С., УХ, *15*, 324 (1946).
40. Глейсто'н С., К. Лейдлер и Г. Эйринг. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Госиздат, 1948.
41. (Гольдберг, Гогенштейн, Марк) Goldberg A. Y., W. P. Gogenstein and H. Mark, J. Polym. Sc., *2*, 503 (1947).
42. Гребенщиков И. В. Изв. АН СССР (Отд. техн. наук), № 1, 3 (1937).
43. (Гриффитц) Griffith A. A. Phil. Trans. Roy. Soc., A, *221*, 163 (1921).
44. Гросс Е. Ф. и Ш. Ш. Раскин, Изв. АН СССР, сер. физ., *9*, 184 (1945).
45. Гуревич Г. И., ЖТФ, *17*, 1491 (1947).
46. (Гут) Gut E., J. Appl. Phys., *10*, 161 (1939).
47. Гут Э., Г. Джемс и Г. Марк. Химия больших молекул. Сб. № 1, М., Госиздат, 1948.

48. Данилов В. И. и Д. С. Каменецкая, ДАН СССР, *68*, 677 (1949).
49. Данилов В. И., О. Д. Казачковский и Я. М. Лабковский, ЖЭТФ, *18*, 886 (1948).
50. Данилов В. И. и Ю. А. Кришталл, ЖЭТФ, *19*, 304 (1949).
51. Данилов В. И. и А. Г. Помогайбо, ДАН СССР, *68*, 843 (1949).
52. (Дебай) Debye P., J. Phys. Coll. Chem., *51*, 18 (1947).
53. (Дебай) Debye P., J. Chem. Phys., *14*, 636 (1946).
54. (Дебай, Бюше) Debye P. and A. M. Bueche, J. Chem. Phys., *16*, 573 (1948).
55. (Дебай и Менке) Debye P. and H. Menke, Phys. Z., *31*, 797 (1930).
56. (Джибсон и Джок) Gibson G. E. and W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc., *45*, 93 (1923).
57. (Джонсон) Yohnson B. L., Ind. Eng. Chem., *40*, 351 (1948).
58. (Джулендер и Сведберг) Julender H. and The Svedberg, Nature, *153*, 523 (1944).
59. Динцес А. И., Б. А. Корндорф, С. С. Лачинов и С. Л. Лельчук, УХ, *7*, 1173 (1938).
60. Догадкин Б. А., Г. М. Бартенев и М. Резниковский. Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1949, стр. 227.
61. Евстропьев К. С., ЖФХ, *2*, 331 (1932); *6*, 454 (1935).
62. Евстропьев К. С. и М. М. Скорняков. Физико-химические свойства тройной системы: окись натрия—окись свинца—кремнезем. М.—Л., АН СССР, 1949, стр. 174.
63. (Еллинек) Ellinek H. H., J. Polym. Sc., *3*, 850 (1948); *4*, 1 (1949).
64. (Енкель) Enkel E. Z., Elektrochem., *43*, 796 (1937).
65. Жуков И. И., И. Я. Поддубный и А. В. Лебедев. Исследования в области высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд. АН СССР, 1949, стр. 238.
66. Жуков И. И., И. Я. Поддубный и А. В. Лебедев, Колл. ж., *10*, 423 (1948).
67. Журков С. Н., ЖЭТФ, *1*, 189 (1931).
68. Журков С. Н., ЖТФ, *4*, 1640 (1934).
69. Журков С. Н. ДАН СССР, *47*, 493 (1945); *49*, 201 (1945).
70. Журков С. Н. и Б. Я. Левин, ДАН СССР, *67*, 89 (1949); 77, 269 (1950); Вестн. Ленингр. унив., № 3, 1950, стр. 45.
71. Журков С. Н. и Б. Я. Левин. Юбилейный сборн. к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. М., Изд. АН СССР, 1950, стр. 260.
72. Зак А. П., Труды Инст. строит. матер. минерального происхождения, вып. 29 (1930).
73. (Захариасен) Zachariasen W. H., J. Amer. Chem. Soc., *54*, 3481 (1932).

74. (Зигель, Джонсон и Марк) Siegel B. M., D. H. Johnson and H. Mark, J. Polym. Sc., *5*, 111 (1950).
75. (Ивей, Мровка и Гут) Yvey D. G., B. A. Mrowca and E. Gut, J. Appl. Phys., *20*, 416 (1949).
76. Иоффе А. Ф. Физика кристаллов. М.—Л., ГИЗ, 1929.
77. Каменская С. и С. С. Медведев, ЖФХ, *14*, 922 (1940).
78. Каргин В. А. и И. В. Михайлов, ЖФХ, *14*, 195 (1940)
79. Каргин В. А., И. В. Михайлов и В. И. Еллинек. Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1949, стр. 315.
80. Каргин В. А., Н. В. Михайлов и В. И. Бухман, ЖФХ, *14*, 205 (1940).
81. Каргин В. А., П. В. Козлов и Т. В. Зуева, ЖФХ, *17*, 318, (1943).
82. Каргин В. А. и Г. Л. Слонимский, ДАН СССР, *62*, 239 (1948).
83. Каргин В. А. и Т. И. Соголова, ЖФХ, *23*, 530, 540, 551 (1949).
84. Каргин В. А. и А. Тагер, ЖФХ, *15*, 1029, 1036 (1941).
85. (Карозерс) Carothers W. H. High polymers, t. 1, N. Y., Interscience Publ., 1940.
86. (Каст и Притчек) Kast W. und A. Prietschek, Z. f. Elektrochem., *47*, 112 (1941).
87. (Кац) Katz Y. K. Rentgenoskopie. Berlin—Wien, 1934.
88. Китайгородский А. П., УФН, *19*, 201 (1938).
89. Китайгородский А. П. Таблицы по рентгеноструктурному анализу. М.—Л., ГТИИ, 1950.
90. Классен-Неклюдова М. В. Пластические свойства металлов. М.—Л., ГТТИ, 1933.
91. Кобеко П. П., Изв. АН СССР, сер. физ., 4, 604 (1940).
92. Кобеко П. П. и Е. В. Кувшинский, ЖТФ, *8*, 608 (1938).
93. Кобеко П. П., Е. В. Кувшинский, И. П. Вачаев, Р. А. Городецкая и С. С. Житников, ЖФХ, *9*, 376 (1937).
94. Кобеко П. П., Е. В. Кувшинский и Г. И. Гуревич, Изв. АН СССР, сер. физ., *6*, 329 (1937).
95. Кобеко П. П., Е. В. Кувшинский и Н. И. Шишкин, ЖТФ, *14*, 10 (1944).
96. Кобеко П. П., Е. В. Кувшинский и Н. И. Шишкин, ЖТФ, *8*, 715 (1938).
97. Кобеко П. П., Е. В. Кувшинский и Н. И. Шишкин, ЖЭТФ, *10*, 1071 (1940).
98. Кобеко П. П., Е. В. Кувшинский и А. С. Семенова, ЖФХ, *24*, 345, 414 (1950).
99. Кобеко П. П. и Н. М. Кумшацкая. Юбилейный сборник к 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. М., Изд. АН СССР, 1950, стр. 242.

100. Кобеко П. П. и И. В. Курчатов, ЖРФХО, *60*, 509 (1928); ДАН СССР, 187 (1928).
101. Кобеко П. П. и И. В. Курчатов, ЖРФХО, *62*, 251 (1930).
102. Кобеко П. П., Б. В. Курчатов и И. В. Курчатов, ЖЭТФ, *2*, 102 (1932).
103. Кобеко П. П. и Ф. И. Марей, ЖТФ, *16*, 277 (1946).
104. Кобеко П. П., Г. П. Михайлов и Э. И. Новикова, ЖТФ, *19*, 111, (1949).
105. Кобеко П. П., Г. П. Михайлов и Э. И. Новикова, ЖТФ, *14*, 24 (1944).
106. Кобеко П. П. и Н. И. Шишкин, ЖТФ, *17*, 27 (1947).
107. Корнфельд М. О., ЖТФ, *11*, 787 (1941).
108. Корнфельд М. О., Каучук и резина, № 9, 29 (1939); № 3, 14 (1940).
109. Корнфельд М. О. и М. М. Рывкин, ЖЭТФ, *9*, 595 (1939).
110. Корнфельд М. О. и В. Поздняк, ЖТФ, *9*, 275 (1939).
111. Коршак В. В., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., *1*, 51 (1950).
112. Коршак В. В. и В. А. Замятина, ДАН СССР, *59*, 909 (1948).
113. Коршак В. В. и С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомолекулярных соединений. М., Изд. АН СССР, 1949.
114. Коршак В. В., С. Р. Рафиков и В. А. Замятина. Исследования в области высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, 1949, стр. 3.
115. (Крутер, Морнингстар и Уоррен) Kruter H., O. Morningstar and B. E. Warren, J. Amer. Cer. Soc., *19*, 262 (1936).
116. Кувшинский Е. В., ЖТФ, *3*, 634 (1933); *4*, 313 (1934).
117. Кувшинский Е. В. и А. С. Семенова, ЖФХ, *24*, 420 (1950).
118. Кувшинский Е. В. и Н. И. Шишкин, ЖТФ, *14*, 10, 757 (1944).
119. (Кун) Kuhn W., Koll. Z., *68*, 2 (1934); *76*, 258 (1936).
120. Курчатов И. В. Сегнетоэлектричество. М.—Л., ГТТИ, 1933.
121. Курчатов И. В. и Г. Я. Щепкин, ЖЭТФ, *2*, 245 (1932).
122. Курчатов И. В. и М. А. Еремеев, ЖЭТФ, *1*, 201 (1931); *2*, 329 (1932).
123. Лазарев А. М., ЖТФ, *2*, 329 (1932).
124. Лазуркин Ю. С., ЖТФ, *9*, 1261 (1939).
125. Лангмюр И., УФН, *37*, 349 (1949).
126. (Ландольт-Бернштейн) Landolt-Bernstein. Physikalisch-Chemische Tabellen, Bd. 3. Berlin, Springer, 1935.
127. Лебедев А. А., Труды Гос. Опт. инст., *2*, 10 (1922).
128. Лебедев С. В. Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов. СПб., 1913. Жизнь и труды. Л., ОНТИ, 1938.

129. Лейпунская Д. И. и В. А. Каргин, ЖФХ, *13*, 850 (1939); *15*, 1011 (1941).
130. (Лефельд) Lehfeldt W., Z. f. Phys., *85*, 717 (1933).
131. (Лилли) Lilly H. R., J. Amer. Cer. Soc., *16*, 619 (1933).
132. Липатов С. М. и З. А. Преображенская, ЖОХ, *4*, 59 (1934); Липатов С. М. и И. Н. Путилова, ЖОХ, *4*, 73 (1934).
133. (Литльтон и Морей) Littleton Y. G. and G. W. Morey. Electrical properties of glass. London, 1933.
134. (Литльтон и Уитмор) Littleton Y. G. and Wetmore, J. Amer. Cer. Soc., *19*, 245 (1936).
135. Лукирский П. И. и А. В. Ячеистова, ЖФХ, *1*, 353 (1930).
136. Лысенко Е., ЖТФ, *9*, 1151 (1940); *10*, 1651 (1940).
137. (Мак Бэйн, Ли и Хопкинс) McBain I. W., W. B. Lee and D. G. Hopkins, J. Phys. Chem., *29*, 197 (1925); *30*, 114 (1927); Proc. Roy. Soc., *113*, 606 (1927).
138. (Марк и Рафф) Mark H. and R. Raff. High Polymers, Bd. 3, N. Y., 1941, Intersc. Pub.
139. Медведев С. С., ЖОХ, *8*, 10 (1939).
140. Медведев С. С., О. Корицкая и Е. Алексеева, ЖФХ, *17*, 391 (1943).
141. Медведев С. С., Е. Чиликина и В. Клименков, ЖФХ, *13*, 1191, 1201 (1939).
142. Медведев С. С. и П. Цейтлина, ЖФХ, *18*, 13 (1944).
143. (Мейер) Meyer K. H. High Polymers. N. Y., Interscience Publ., Bd. 4, 1942.
144. (Мейер и Пфафф) Meyer I. und W. Pfaff, Z. anorg. Chem., *217*, 257 (1934); *222*, 302 (1935); *224*, 305 (1935).
145. Михайлов М. М., ЖТФ, *5*, 654 (1935).
146. Михайлов И. Г. Распространение ультразвуковых волн в жидкости. Л.—М., Гостехиздат, 1949.
147. Михайлов И. Г. и С. Б. Гуревич, ЖЭТФ, *19*, 173 (1949).
148. Михайлов Н. В., В. А. Каргин и В. И. Еллинек. Исследования в области высокомолекулярных соединений. М.—Л., Изд. АН СССР, 1949, стр. 281.
149. (Михневич и Бровко) Michnewitsch T. L. and U. F. Browko, Acta Physicochim. USSR, *9*, 795 (1938).
150. (Мицушима) Mizuschima S., Phys. Z., *28*, 418 (1927).
151. (Морган и Уоррен) Morgan Y. and B. E. Warren, J. Chem. Phys., *6*, 666 (1938).
152. (Мулерт) Mulert, Z. anorgan. Chem., *75*, 198 (1912).
153. (Мэзон, Бэкер, Мак Скимин и Хэйсс) Mason W. P., N. O. Baker, H. T. McSkimin and J. H. Heiss, Phys. Rev., *75*, 936 (1949).

154. (Мюллер) Müller E. D. W., Naturwiss., *37*, 333 (1950).
155. Наследов Д. Н., Л. М. Неменов и П. В. Шаравский, ЖЭТФ, 2, 97 (1932).
156. Никитин В. Н., ЖФХ, *23*, 775, 786 (1949).
157. (Обреимов) Obreimoff Y. W., Proc. Roy. Soc., *127*, 294 (1930).
158. Обреимов И. В. и Л. В. Шубников, ЖРФХО, *58*, 817 (1926).
159. Остромысленский. И.И. Каучук и его аналоги. Москва, 1913.
160. (Паркс, Томас и Гилькей) Parks G. S., S. B. Thomas and W. A. Gilkey, J. Phys. Chem., *34*, 2028 (1930).
161. Пасынский А. Г., Б. А. Талмуд и Д. Л. Талмуд, Колл. ж., *9*, 297 (1947).
162. Пономарев Л. Т., ЖТФ, *10*, 588 (1940).
163. Порай-Кошиц Е. А., УХ, *13*, 115 (1944).
164. (Рандал) Randall Y. T. The Diffractions of X-rays and electrons by amorphous bodies, liquids and gases. London, Chapman, 1934.
165. Рафиков С. Р. и В. В. Коршак, ДАН СССР, *57*, 357 (1946).
166. (Рогинский, Сена и Зельдович) Roginski C., Z. Sena L. A. und I. B. Zeldowitsch, Phys. Z. S. U., *1*, 630 (1932).
167. Рождественский Д. С. Труды Гос. Опт. инст., *8*, вып 1 (1932).
168. (Ричардс, Кильпатрик и Хулц) Richards W. T., Kilpatrik and Hulz, J. Amer. Chem. Soc., *54*, 479 (1932); *58*, 1234 (1936).
169. Сборник статей под ред. акад. И. В. Гребенщикова. „Физико-химические свойства тройной системы. Окись натрия—окись свинца—кремнезем". М.—Л., Изд. АН СССР, 1949.
170. (Сведберг и Педерсен) Svedberg The und K. O. Pedersen. Die Ultracentrifuge, Berlin, 1940.
171. (Сведберг) Svedberg The, J. Phys. Coll. Chem., *51*, 1 (1947).
172. Сканави Г. И. Физика диэлектриков. М.—Л., Гостехиздат, 1949.
173. Слонимский Г. Л. Высокомолекулярные соединения, вып. 5, М., Гостехиздат, 1945, стр. 30.
174. (Сосман) Sosman R. B. The properties of Silica. N. Y., 1927.
175. Степанов А. В., ЖЭТФ, *19*, 973 (1949); Изв. АН СССР, сер. физ., *14*, 122 (1950).
176. Стожаров А. И. Труды. Гос. Опт. инст., *4*, 39 (1938).
177. (Стюарт и Морроу) Stuart G. W. and R. M. Morrow, Phys. Rev., *30*, 232 (1927).
178. (Сукне и Харрис) Sookne A. M. and M. Harris, Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.), *37*, 478 (1945).
179. Тамман Г. Стеклообразное состояние. М.—Л., ОНТИ, 1935.
180. (Тамман и Папе) Tammann G. und A. Pape, Z. anorg. Chem., *200*, 113 (1931).
181. Тарасов В. В., ДАН СССР, *46*, 22 (1945); *46*, 117 (1945); *54*, 803 (1946).
182. (Тубандт) Tubandt C. Handbuch der Experimental Physik., Bd. 12, Leipzig, 1932.

183. (Уайт и Бишоп) White A. H. and W. S. Bishop, J. Amer. Chem. Soc., *62*, 8 (1940).
184. (Ферри и Паркс) Ferry Y. D. and G. L. Parks, J. Chem. Phys., *4*, 64 (1936).
185. (Флори) Flory P. Y., Chem. Rev., *39*, 137 (1946).
186. (Флори) Flory P. Y., J. Amer. Chem. Soc., *62*, 1067 (1940).
187. (Флори) Flory P. Y., J. Amer. Chem. Soc., *65*, 372 (1943).
188. (Фокс и Флори) Fox T. G. and P. Y. Flory, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 2384 (1948).
189. (Фокс и Мартин) Fox Y. Y. and A. E. Martin, J. Chem. Soc., 2106 (1938); 314, 884 (1939).
190. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкости. М.—Л., Изд. АН СССР, 1945.
191. Хаггинс М. Л. Высокомолекулярные соединения, М., Гостехиздат, 1945, вып. 4, стр. 56; Haggins M. L., Ind. Eng. Chem., (Ind. Ed.), *35*, 216, 980 (1943).
192. (Харвей) Harvey G. G., J. Chem. Phys., *6*, 111 (1938); *7*, 878 (1939).
193. (Хеннели, Хестон и Смит) Hennely E. Y., W. M. Heston and Smith, J. Amer. Chem. Soc., *70*, 4110 (1948).
194. (Хершбергер, Рейд и Хелигман) Herschberger A. B., I. C. Reid and R. G. Heligmann, Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed.), *37*, 1073 (1945).
195. (Хилл и Уокер) Hill R. and E. E. Walker, J. Polym. Sc., *3*, 612 (1948).
196. (Цернике и Принс) Zernike F. und I. A. Prins, Z. f. Phys., *41*, 184 (1927).
197. (Цимм) Zimm B., J. Chem. Phys., *16*, 1093, 1099 (1948).
198. (Шефер) Schaefer V. Y. Sc. News Letters, 52, 18, 277, 295 (1947); Chem. Rev., *44*, 291 (1949).
199. (Штарквезер) Starkweather H. W., J. Amer. Chem. Soc., *56*, 1870 (1934).
200. Штаудингер Г. Химия высокомолекулярных соединений. Л., ОНТИ, 1935.
201. (Шульце) Schulze G. V. Ergebnisse d. Exact. Naturwiss., *17*, 367 (1938).
202. (Шульце) Schulze G. V., Z. Phys. Chem., *47*, 155 (1940).
203. Щукарев С. А. Сообщения о научно-технических работах в Республике, вып. 22, стр. 145 (Научно-техн. изд., 1927).
204. (Эванс, Гергели и Симэн) Evans M. G., J. Gergely and E. C. Siman, J. Polym. Sc., *3*, 866 (1948).
205. (Эллис и Бас) Ellis J. W. and J. Bath, J. Chem. Phys., *6*, 221 (1938).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Печатается по постановлению Редакционно-издательского Совета Академии Наук СССР

*

Редактор издательства *Л. С. Сазонов.* Художник *С. Н. Тарасов.*
Технический редактор *А. В. Смирнова.*
Корректоры *Н. А. Малевич* и *З. Г. Сегаль.*

*

РИСО АН СССР № 4556. М-16671. Подписано к печати 31/III 1952 г.
Бумага 60×92/16. Бум. л. 13½. Печ. л. 27. Уч.-изд. л. 21.95. Тираж 3500.
Заказ. № 123. Номинал по прейскуранту 1952 г. 16 р. 85 к.

1-я тип. Издательства Академии Наук, Ленинград, В. О., 9 линия, д. 12.

ОПЕЧАТКИ

Страница	*Строчка*	*Напечатано*	*Должно быть*
44	16 снизу	в первом случае	во втором случае
63	Вторая формула	$C_8H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$ (с чертой между CO и CO)	$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$
77	5 снизу	измерение	изменение
90	5 „	$\frac{u_b}{u_0}$	$\frac{v_b}{v_e}$
216	13 сверху	$D = 72\,000$ кал/моль	$D = 84\,000$ кал/моль
217	3 „	$\frac{1}{7.4 \cdot 4.93 \cdot 10^{16}}$	$\frac{1}{7.4 \cdot 4.93 \cdot 10^{-16}}$
217	7 „	$3.2 \cdot 10^{11}$ дин/мм^2	$3.2 \cdot 10^{11}$ дин/см^2
219	11 „	70 000	80 000
220	5 снизу	24 000	30 000
221	5 „	$E_{\mathrm{O-H}}{}^{OH}$	$E_{\mathrm{OH\ldots OH}}$
299	Подпись к рис. 181	$\lg \rho = f \times \left(\frac{1}{T}\right)$	$\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$
364	Подпись к рис. 240	$\frac{A_1 e^{\frac{-u}{RT}}}{A_2 e^{\frac{-(+Q)}{RT}}}$	$\frac{A_1 e^{\frac{-u}{RT}}}{A_2 e^{\frac{-(u+Q)}{RT}}}$
374	2 сверху	(↓↑) (↓↑)	(↓↑) (↑↑)

П. П. Кобеко. Аморфные вещества.